



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

울진 중석광의 선별효율 향상을 위한 부유선별 특성연구

A Study on the Behaviors of Froth Flotation for Improvement
of Beneficiation Efficiency of Uljin Scheelite Ore



지도교수 유 경 근

2016년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

고 병 헌

본 논문을 고병현의 공학석사 학위논문으로 인준함.



위원장 장 원 일 (인)

위 원 유 경 근 (인)

위 원 정 우 근 (인)

2016년 2월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii

제 1 장 서 론	1
-----------------	---

제 2 장 이론적 배경	4
2.1 중석광의 광상학적 및 광물학적 특성	4
2.2 선행연구 고찰	8
2.2.1 비중선별 선행연구	8
2.2.2 부유선별 선행연구	9
2.3 부유선별 이론	11
2.3.1 부유선별 원리	11
2.3.2 부유선별 및 부유선별기 종류	16
2.3.3 부유선별 시약	19
2.3.4 부유선별에 영향을 주는 요인	28

제 3 장 시료 및 실험 방법	31
3.1 시료의 특성	31
3.2 실험방법	35

제 4 장 실험 결과 및 고찰	38
4.1 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건	38
4.2 과잉첨가량 조건	40
4.2.1 억제제 첨가량의 영향	40
4.2.2 pH조절제 첨가량의 영향	42
4.2.3 억제제, pH조절제의 적정첨가량 확인	44
4.3 과잉첨가량 조건에서의 기초 실험	46
4.3.1 시약 첨가 순서의 영향	46
4.3.2 pH조절제 종류의 영향	50
4.3.3 포수제 종류의 영향	52
4.3.4 포수제 첨가량의 영향	54
4.3.5 기포제 종류의 영향	56
4.3.6 광액농도의 영향	58
4.3.7 시료의 입자크기 영향	60
4.4 실험산물 사진 및 분석	63
4.5 실험산물 별 구성광물 분포	67
제 5 장 결론	69
참고문헌	72
감사의 글	76

List of Tables

Table 1 The main types of deposits of tungsten	5
Table 2 Reserves of tungsten ore in the world (Unit : ton)	5
Table 3 Major tungsten minerals	6
Table 4 Classification of froth flotation	16
Table 5 Classification of flotation machine	18
Table 6 Classification of frother by means of frother behavior at different pH values	23
Table 7 Depressant for gangue minerals in froth flotation	25
Table 8 Acid and alkaline pH regulators used in froth flotation	27
Table 9 Chemical analysis of the head sample	32
Table 10 Size distribution and chemical analysis of fractures of the head sample crushed	34
Table 11 Conditions and variable in scheelite flotation process	37
Table 12 Test condition and reagent dosage (general dosage of scheelite-silicate mineral type)	39
Table 13 Test result (general dosage of scheelite-silicate mineral type)	39
Table 14 XRD quantitative analysis of products (A) final scheelite concentrate, (B) middling1, (C) tailing	66

List of Figures

Fig. 1 Major tungsten minerals	7
Fig. 2 Principle and schematic view of froth flotation	11
Fig. 3 Schematic representation of the equilibrium contact between an air bubble and a solid immersed in a liquid	13
Fig. 4 Relationship between zeta potential and surface potential in electrical double layer of mineral particle in an aqueous solution	15
Fig. 5 Photograph of lab scale flotation machine	18
Fig. 6 Collector adsorption on mineral surface	20
Fig. 7 Classification of flotation collectors	20
Fig. 8 Structure of anionic collectors (A) Oleic acid in oxyhydryl collector, (B) potassium ethyl xanthate in sulphydryl collector	21
Fig. 9 Action of the frother in aqueous solution	22
Fig. 10 Structure of Lankropol K-8300	23
Fig. 11 The components of flotation system (Klimpel, 1995)	28
Fig. 12 Sampling of the head sample	32
Fig. 13 XRD analysis of the head sample	32
Fig. 14 Polarization microscope analysis of head sample (A) and (C) opened nicol, (B) and (D) crossed nicol. Sc=Scheelite	34
Fig. 15 Process of scheelite flotation	36
Fig. 16 Mineralogical analysis of Scheelite concentrate product	39
Fig. 17 Effect of dosage of sodium silicate at fixed sodium carbonate 300g/t	41
Fig. 18 Effect of dosage of sodium carbonate at fixed sodium silicate 4,000g/t ..	43
Fig. 19 Effect of dosage of sodium silicate at fixed sodium carbonate 3,000g/t ..	45
Fig. 20 Effect of adding sequence of reagents (Excess charge)	48
Fig. 21 Effect of adding sequence of reagents (general dosage of scheelite-silicate mineral type)	49
Fig. 22 Effect of kind of pH regulator	51
Fig. 23 Effect of kind of collector	53
Fig. 24 Effect of dosage of collector	55
Fig. 25 Effect of kind of frother	57

Fig. 26 Effect of pulp density	59
Fig. 27 Effect of particle size of ground sample	61
Fig. 28 Particle size analysis of each ground product	62
Fig. 29 Photo of products recovered from each flotation stage	63
Fig. 30 XRD analysis of products (A) final scheelite concentrate, (B) middling1, (C) tailing	65
Fig. 31 Distribution of mineral species in each product obtained by flotation	68



A Study on the Behaviors of Froth Flotation for Improvement of Beneficiation Efficiency of Uljin Scheelite Ore

Go, Byunghun

Department of Ocean Energy & Resources Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



Abstract

The flotation behaviors of tungsten ores, which shows extremely poor reserves in Korea, was investigated to improve the separation efficiency for establishing stable supply system of tungsten.

The head ore used in this study was obtained from Dongbo mine, Uljin area. The ore contains about 0.75% WO_3 scheelite and gangue minerals such as quartz, albite, biotite, and chlorite. It consists of 74.43% SiO_2 , 8.29% Al_2O_3 , 8.15% Fe_2O_3 , and 3.14% CaO .

In general, the flotation process of scheelite-silicate mineral type scheelite ore was established. However it is difficult to improve the efficiency, in the case of the ore containing Ca ion such as calcite, apatite, and fluorite

due to their similar physicochemical surface properties. In order to separate the Ca ion containing minerals and scheelite, the froth flotation was carried out with the excess charge of pH regulator and depressant. The effects of flotation factors, such as amount of pH regulator and depressant dosages, kinds of reagents, pulp densities and particle sizes, were investigated to determine the optimum flotation condition.

In the conventional processes, the preferred amount of pH regulator and depressant for froth flotation of scheelite usually does not exceed more than 1,500g/t. However, in this study, pH regulator and depressant with more than 1,500g/t were used to obtain relatively higher grade and recovery of scheelite concentrate.

The optimum condition obtained was as follows, -200mesh ground sample, 35w/v% in pulp density, 1,500rpm in impeller velocity and the addition of reagents in sequence such as Na_2CO_3 (pH regulator) 3,000g/t, Na_2SiO_3 (depressant) 4,000g/t, oleic acid(collector) 150g/t, Lankropol 8300(frother) 25g/t, respectively. The cleaner flotation using the rougher concentrate was performed with 2 cleaning stages. The result shows that the grade and recovery of scheelite concentrate are 74.6% WO_3 and 73% WO_3 , respectively.

KEY WORDS: Flotation 부유선별; Scheelite 회중석; Excess charge 과잉첨가; pH regulator pH 조절제; Depressant 억제제

제 1 장 서 론

텅스텐은 전기전도도와 열전도도가 우수하고 내식성이 강하며 열팽창률이 낮은 대표적인 고융점 금속으로 지구상에 널리 분포되어 있으나, 부존량은 많지 않은 희유금속 중 하나이다. 이러한 텅스텐은 전체 사용량의 55% 이상이 초경합금으로, 23%가 강철 합금 및 초합금 제품으로, 그리고 14%가 금속 텅스텐 및 합금용으로, 8%가 특수 화학품을 포함한 기타 제품으로 이용되고 있다(Roskill, 2010). 그러나 최근 부가가치가 높은 특수철강 산업과 특수조명 그리고 시약과 촉매산업의 발달로 그 수요가 급증하고 있어, 국가적으로 안정적 확보를 위한 전략을 수립하고 있다(전호석 외, 2014).

텅스텐광의 세계 매장량은 약 330만 톤에 이르는 것으로 보고되고 있으나, 중국, 캐나다, 러시아, 호주, 미국 등 5개국에 80%이상이 부존되어 있다. 특히 중국의 경우 190만 톤 이상이 부존되어 있어 세계 매장량의 57.6%를 차지하고 있으며, 연간 생산량은 85,000톤 이상으로 세계 생산량의 87%이상을 점유하고 있어 지역 편재가 심한 광종 중 하나이다(한국광물자원공사, 2015).

우리나라도 과거 강원도 상동광산, 경상북도 거성광산 등에서 텅스텐을 생산하였으나, 중국의 값싼 텅스텐이 세계 시장을 선점하면서 가격 급락에 따른 채산성 악화로 1980년대 후반에 모든 생산을 중단한 상태이며, 현재는 텅스텐광을 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 텅스텐광의 채산성 향상 및 국내 잠재자원 활용을 위한 선풍 관련 분야의 기술개발이 필요한 실정이다(전호석 외, 2014).

텅스텐광은 자연 상태에서 항상 산화물로 산출되며, 텅스텐을 함유한 광물이 약 20여종으로 보고되어 있다. 그러나 경제적으로 개발가치가 있는 텅스텐광은 망간중석(Hubnerite, $MnWO_4$), 철망간중석(Wolframite, $(Fe,Mn)WO_4$), 철중석(Ferberite, $FeWO_3$), 그리고 회중석(Scheelite, $CaWO_4$)으로 4종이다. 이 중 회중

석이 가장 경제성이 있는 광물로 알려져 있다. 이러한 회중석은 비중이 5.9~6.1로 일반적으로 맥석광물들보다 비중이 크기 때문에 비중선별로 많이 처리가 되고 있으나 단일 비중선별법만으로는 회수율 향상이 제한적이다. 또한 회중석은 취성(Brittleness)이 크기 때문에 파·분쇄과정에서 미립자가 많이 발생되므로 미립자 처리에 용이한 부유선별은 필수적이다(전호석 외, 2014).

일반적으로 회중석-규산염 광물 계통의 회중석광 부유선별은 pH조절제로 탄산나트륨(Sodium carbonate, Na_2CO_3), 맥석 억제제로 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO_3) 포수제로 올레인산(Oleic acid, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)을 사용하며, pH조절제-억제제-포수제-기포제 순으로 시약첨가를 하여 비교적 양호한 회중석 정광의 회수가 가능하다(Hicyilmaz et al., 1993). 그러나 회중석 부유선별의 문제점은 회중석을 비롯하여 방해석(Calcite), 인회석(Apatite), 형석(Fluorite) 등과 같이 Ca 이온을 함유한 광물이 원광에 혼재되어 있을 경우 품위 향상에 한계가 있다는 것이다. 이러한 광물들은 모두 Ca 이온을 함유하고 있어 물리화학적 표면 특성이 같기 때문에 회중석과 함께 정광에 수반되어 품위 향상이 제한적이고, 회중석의 선택적 회수가 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 선행연구로 다양한 억제제 및 포수제를 사용하여 기초 및 응용연구가 수행되어 왔으며, 광액의 온도를 90℃로 높여 실시한 부유선별 등이 알려져 있다. 그러나 저조한 품위 및 회수율, 복잡한 공정 및 고비용 처리의 이유로 널리 사용되고 있지 않다(Lii Yongxin and Li Changgen, 1983; Ranney, 1980; Glembotskii et al., 1972; Hicyilmaz et al., 1993). 또한 국내 부존 중석광을 대상으로 비중선별 및 자력선별을 이용하여 품위 및 회수율 향상을 위한 연구가 진행되어 있으나(전호석 외, 2014) 부유선별 연구는 아직까지 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내에 부존되어 있는 울진 동보광산 중석광을 대상으로 부유선별 시스템을 개발하여 텅스텐의 자립수급에 기여 할 수 있는 기술을 개발하는데 목적이 있다. 따라서 회중석-규산염 계통 광물에 대표적으로 사용되는 pH조절제(Na_2CO_3)와 억제제(Na_2SiO_3), 포수제(Oleic acid) 및 기포제를 사용하여 회중석의 선별효율 향상을 위한 부유선별 특성에 관한 연구를 진행하였다. 좀 더 구체적으로 pH조절제 및 억제제의 첨가량, 시약첨가 순서, 포수제 및 기포제의 종류, 광액의 농도 및 시료의 입자크기의 영향을 조사하여 최적조건

을 규명하였으며, 각 공정의 최적조건을 비교, 분석하여 회중석 부유선별에 효과적인 선별 기술을 입증하고자 하였다.



제 2 장 이론적 배경

2.1 중석광의 광상학적 및 광물학적 특성

중석 광상은 페그마타이트와 열수맥상 형태의 화강암과 수반되는 경향이 있으며 크게 열수 광상, 스카른 광상, 층상 광상의 세 유형이 있다.

열수광상은 세계 매장량의 60%를 차지하는 가장 중요한 형태이다. 중석광은 화강암질 관입암의 상부에 석영 맥상으로 존재한다. 텅스텐은 주로 철망간중석(Wolframite)으로 존재하나 종종 석석(Cassiterite), 유비철석(Arsenopyrite), 휘창연석(Bismuthinite)과 수반되는 회중석으로 산출되기도 한다. 스카른 광상은 관입암과 접촉된 석회암이나 돌로마이트의 고온 접촉교대나 재결정으로 형성된다. 주요 중석광은 주로 회중석이며 자황철석(Pyrrhotite), 황동석(Chalcopyrite), 섬아연석(Sphalerite)과 함께 산출된다. 스카른 광체는 보통 소규모의 불규칙 형상으로 산출되며 관입 암체의 상부에 존재한다. 층상 광상은 화산-퇴적층 내에서 산출되며, 특히 해저화산 활동으로 형성된다. 그 밖에 텅스텐이 부산물로서 Mo, Bi, Sn, Zn, Cu 광물과 함께 망상형 화강반암형 광상에서 산출되기도 한다(Roskill, 2010)(Table 1).

Table 2는 텅스텐 주요 부존 지역 및 매장량을 나타낸 것으로 중국, 캐나다, 러시아, 호주, 미국 등 5개국에 80%이상이 부존되어 있다. 현재까지 확인된 세계 매장량은 약 350만톤이고, 중국이 전 세계 매장량의 57.6% 정도가 부존되어 있다. 텅스텐 광상과 조산대 사이, 특히 알프스-히말라야 지대와 태평양 주변 조산대의 사이에는 상당한 연관성이 있다. 주요 텅스텐 광상은 극동 지역, 중국 남부, 태국, 미얀마, 한국 및 일본 등의 습곡대에 발생한다. 유사한 지대가 아시아 쪽 러시아까지 연장되어 있다. 텅스텐은 또한 호주의 동부 해안지역 습곡대와 프랑스에서 터키까지 알프스 습곡대에도 존재한다. 록키 산맥과 안데스 산맥도 캐나다, 미국, 볼리비아 및 페루에서 많은 중요한 광상을 보유하고 있다(한국광물자

원공사, 2015).

국내 중석 광상은 선캄브리아시대의 화강암질암 분포 지역 중 일부 지역인 강원 상동 지역에 밀집되어 있으며, 그 외에는 경북 울진 지역에 국한되어 분포되어 있다(전효택과 손창일, 1995).

Table 1 The main types of deposit of tungsten ore

Deposit	Parent rock	Minerals	Type of ore
Hydrothermal	Granitic intrusive rock	Cassiterite, Arsenopyrite, Bismuthinite	Vein
Skarn	Limestone, Dolomite	Pyrrhotite, Chalcopyrite, Sphalerite	Delusion, Irregular
Bedded	Sedimentary rock, Volcanic rock	-	Lamellar

Table 2 Reserves of tungsten ore in the world (Unit : ton)

Country name	Reserves (A)	Occupancy rate (A/B,%)	Rank
China	1,900,000	57.6	1
Canada	290,000	8.8	2
Russia	250,000	7.6	3
Australia	160,000	4.8	4
U.S.A	140,000	4.2	5
Vietnam	87,000	2.6	6
Bolivia	53,000	1.6	7
Austria	10,000	0.3	8
Portugal	4,200	0.1	9
Etc.	360,000	10.9	
World total	3,300,000 (B)	100.0	

텅스텐 광물은 항상 산화 광물로 산출되며 약 20여 종이 알려져 있다. 망간중석(Hubnerite, $MnWO_4$), 철망간중석(Wolframite, $(Fe,Mn)WO_4$), 철중석(Ferberite, $FeWO_3$), 그리고 회중석(Scheelite, $CaWO_4$)으로 4종이다. 이 중 회중석이 가장 경제성이 있는 광물로 알려져 있다.(전호석 외, 2014)

순수한 회중석의 경우 이론적으로 80.6% WO_3 를 함유하고 있으며 5.9~6.1정도의 높은 비중을 가지는 것으로 알려져 있다. 회중석의 결정형태는 정방정계(Tetragonal system)의 결정형을 이루며 괴상·입상으로 산출된다. 백색으로 반투명한 것이 많고 황색, 갈색, 회색, 녹색, 적색등을 띠는 경우도 있다. 대부분의 회중석은 짧은 자외선 하에서 푸르스름한 흰색의 형광 빛을 띤다.

Table 3은 주요 중석광의 화학조성 및 물리적 특성을 나타낸 것이며, Fig 1은 주요 중석광을 나타낸 것이다.

Table 3 Major tungsten minerals

Mineral name	Chemical composition	Content of W, %	Hardness	Specific gravity
Huebnerite	$MnWO_4$	60.7	5~5.5	6.8
Wolframite	$(Fe,Mn)WO_4$	60.0~60.7	5~5.5	6.1~7.5
Ferberite	$FeWO_4$	60.6	5~5.5	6.7~7.5
Scheelite	$CaWO_4$	60.6	4.5~5	5.9~6.1



Fig. 1 Major tungsten minerals(한국광물자원공사, 2015)

2.2 선행연구 고찰

2.2.1 비중선별 선행연구

비중선별은 중광물과 경광물의 선별과 같은 광물처리 분야에서 가장 오래된 방법 중 하나이다. 부유선별의 기술발달로 인하여 그 중요성이 감소되고 있지만(Burt, 2000), 대량처리가 가능하며, 환경 친화적인 운영과 저렴한 운영비용 때문에 비중선별이 많이 이용되고 있다(Richards et al., 2000). 현재 비중선별 장치들은 석탄, 철광석, 중사, 금, 중정석, 형석, 주석, 텅스텐 등의 선별 전처리 장치로 많이 사용된다(Angadi et al., 2015).

회중석을 함유하는 모암의 경우 화강암질암이 대부분으로 이를 구성하는 맥석 광물들보다 회중석의 비중이 높기 때문에 비중선별을 많이 이용하여 회중석을 분리해왔다. 회중석 처리로 Jig Concentrator(Kelly and Spottiswood, 1982), Knelson Concentrator (Knelson and Edwards, 1990), Multi Gravity Separator(Udaya Bhaskar et. al., 2002), Spiral Concentrator(Davies et. al., 1991), Shaking Table(Manser et. al., 1991)과 같은 비중선별기를 이용하여 오래 전부터 많은 연구자들에 의해 연구되어 왔다. 국내의 경우, 2014년 한국지질자원연구원에서 전호석 등에 의해 Knelson Concentrator를 이용하여 회중석 비중선별에 관한 연구가 진행되었으나, 그 외 국내 연구는 많지 않은 실정이다.

비중선별기의 많은 발전으로 인하여 미립 또는 초미립자의 입자도 처리할 수 있는 기술이 개발되었다(Angadi et al., 2015). 그러나 단일 비중선별법만으로는 회수율 향상에 제한적이며, 경암(Hardrock) 및 산재된(Disseminated) 형태의 중석 광상의 선별에는 부유선별이 필수적이다(전호석 외, 2014).

2.2.2 부유선별 선행연구

일반적으로 회중석-규산염 광물 계통의 회중석광의 부유선별은 pH조절제로 탄산나트륨(Sodium carbonate, Na_2CO_3), 맥식 억제제로 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO)를 사용하며, pH조절제-억제제-포수제-기포제 순으로 시약첨가를 하여 비교적 양호한 회중석 정광의 회수가 가능하다(Hicyilmaz et al., 1993). 이때, 탄산나트륨과 규산나트륨의 첨가량은 일반적으로 각각 250~1,500g/t (Wayne, 1976), 200~1,500g/t(국립지질광물연구소, 1973)으로 알려져 있다.

회중석을 부유선별하기 위한 포수제(Collector)로는 올레인산(Oleic acid, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)이나 올레인산 소다(Sodium Oleate, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$)를 사용한다. 올레인산과 올레인산 소다는 수용액에서 식 (1),(2)와 같이 이온화되어 유기산염 음이온을 만든다.



이 음이온($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$)이 광물 표면에 노출된 금속 이온과 반응하여 식 (3)과 같은 불용성의 금속 유기산염을 만들어 광물 표면을 소수성화 시킨다. 소수성화 된 입자는 기포제(Frother)에 의해 만들어진 기포(Bubble)에 부착되어 기계적 작용에 의하여 광액 밖으로 분리 회수 되는 현상은 이미 알려져 있다(이강문, 1980; 오재현, 1993).

그러나 회중석 부유선별의 문제점은 회중석을 비롯하여 방해석(Calcite), 인회석(Apatite), 형석(Fluorite) 등과 같이 Ca 이온을 함유한 광물이 원광에 혼재되어 있을 경우 품위 향상에 한계가 있다는 것이다. 이러한 광물들은 모두 Ca 이온을 함유하고 있어 물리화학적 표면 특성이 같기 때문에 회중석과 함께 정광에 수반되어 품위 향상이 제한적이고, 회중석의 선택적 회수가 어렵다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 선행연구로 다양한 억제제 및 포수제를 사용하여 기초 및 응용연구가 수행되어 왔으며(Lii Yongxin and Li Changgen, 1983; Ranney, 1980), 규산나트륨과 광액을 혼합하여 온도를 90℃로 높여 부유선별 진행하는 방법 등이 알려져 있다(Glembotskii et al., 1972). 그러나 저조한 품위 및 회수율, 복잡한 공정 및 고비용 처리의 이유로 널리 사용되고 있지 않다고 보고되어 있다(Hicyilmaz et al., 1993).

국내 부존 중석광을 대상으로 비중선별 및 자력선별을 이용하여 품위 및 회수율 향상을 위한 연구가 진행되어 있으나(전호석 외, 2014) 부유선별 연구는 아직까지 많지 않은 실정이다.



2.3 부유선별 이론

2.3.1 부유선별의 원리

광석으로부터 목적하는 광물을 선택적으로 포집하는 기술로서, 고-액 혹은 고-액-기 계면의 계면 화학적 성질을 이용한 특정광물을 기포(Bubble)에 부착시켜 부상 분리하는 방법이다. 먼저 광석은 각각의 입자가 단일의 광물이 되도록 수중에서 미세하게 분쇄시켜 현탁액 상태로 만드는데, 이를 광액(Pulp)이라 한다. 광액농도(Pulp density)는 광종에 따라 달리하는데 일반적으로 30~40%로 만든다. 광액에 포수제와 기포제를 적당량 첨가하고 격렬히 교반하면, 포수제에 의해 표면이 소수성(Hydrophobicity)화된 광물만을 기포에 부착시켜 부상시켜 회수하고, 친수성(Hydrophilic) 광물은 기포에 부착시키지 않고 광액 중에 남겨 분리시킨다. 포수제라는 것은 목적광물에만 흡착해서 그의 표면을 소수성화시키는 일종의 계면활성제이다. 소수성화된 광물이 기포에 부착되어 떠오른 두꺼운 광물 층을 형성하는데 이를 포말(Froth)이라 한다. 따라서 부유선별을 포말부선(Froth flotation)이라고 한다(Wills, 1997). 특히 부유선별은 최근 각종 고체 물질의 분리, 용액중의 용질의 분리 등 적용범위가 점차 확대되고 있다. Fig. 2는 부유선별의 원리를 나타낸 것이다.

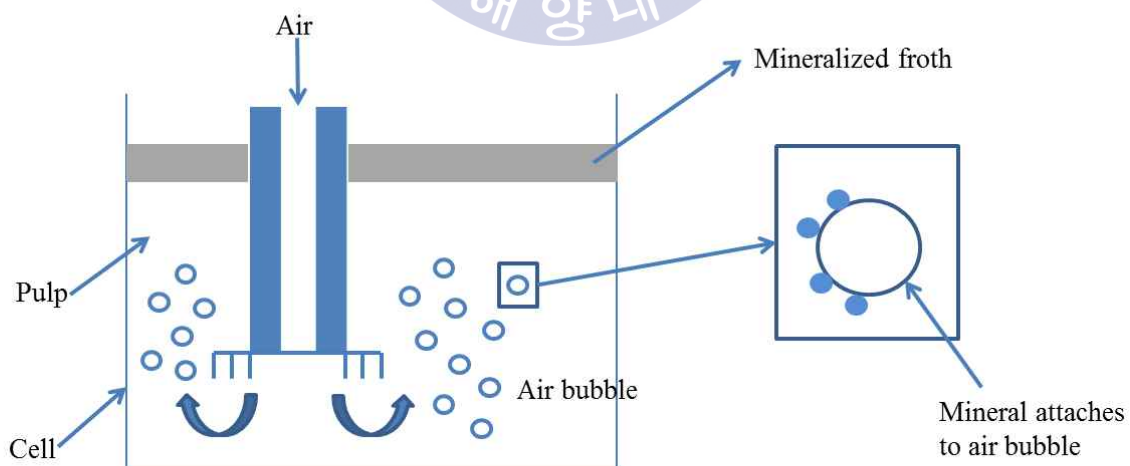


Fig. 2 Principle and schematic view of froth flotation

a. 고체표면화학

광물이 잘 뜨는지 아닌지의 정도인 부유도(Floatability)는 물에 대한 습윤도(Wettability)로 결정이 되는데, 광물 표면 분자들의 극성이 유극성(Polar) 표면을 가지면 물에 잘 젖고, 무극성(Non-polar) 표면을 가질 때에는 물에 잘 젖지 않는 특징을 가지게 된다. 전자를 친수성(Hydrophilic), 후자를 소수성(Hydrophobic)이라 부르며, 습윤도는 고체표면에 노출되어 있는 분자들이나 피막 성질에만 국한되는 것이다.

대부분의 광물은 유극성 표면을 가지는 친수성의 특징을 가지고 있으며, 광액 속에서 액·기상과 접하게 되는데, Fig. 3과 같이 3상의 경계선에 의해 만들어지는 세 개의 각 중에 액상을 끼고 있는 각을 접촉각(Contact angle)이라 부른다. 이러한 접촉각은 표면의 습윤도를 측정하는데 이용되며, 광물의 부유도를 나타내는데 좋은 척도로 사용되고 있다.

액상-기상, 액상-고상, 및 고상-기상 계면의 표면장력을 각각 γ_{LG} , γ_{SL} , γ_{SG} 라고 하고 접촉각의 θ 라고 하면 영의 식(Young's equation)에 의해서 다음과 같은 방정식이 성립된다.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1)$$

$$\therefore \cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

접촉각이 $0^\circ \sim 180^\circ$ 사이에서 변동한다고 할 때, 0° 에서는 광물이 물에 잘 젖어서 부유 될 수 없고, 180° 에서는 물에 전혀 젖지 않아 잘 뜨게 된다. 이론적으로 접촉각이 90° 이면 정량적으로 0° 와 180° 의 중간점이라 볼 수 있지만, 실제로 접촉각이 60° 만 되면 완전 부유성을 가지는 것으로 인정되며, 40° 나 50° 만 되어도 광물이 잘 부유된다고 알려져 있다.

광액 속에서 교반되어 액체와 부착된 광물 입자를 기포에 의해서 양자를 떼어 내는데 필요한 에너지(W)는 고상-액상 계면과 기상-액상 계면이 고상-기상 계

면으로 바뀔 때의 계면 자유 에너지감소($-\Delta G$)이므로 뒤프레의 식(Dupre's equation)에 의해 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$W = -\Delta G = (\gamma_{SG} + \gamma_{LG}) - \gamma_{SL} \quad (2)$$

뒤프레의 식에서 γ_{S-L} 와 γ_{S-G} 를 직접 측정할 수 없기 때문에 영의 식(식 1)과 뒤프레의 식(식 2)를 결합하면 식 (3)과 같다.

$$W = \gamma_{LG}(1 - \cos\theta) \quad (3)$$

$\theta = 0^\circ$ 일 때 $W=0$ 이며, 이 조건에서는 광물이 부유하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 θ 크기의 증가와 비례하며 W 가 증가하며 부유도도 증가하는 것을 이해할 수 있다(김상배, 2003).

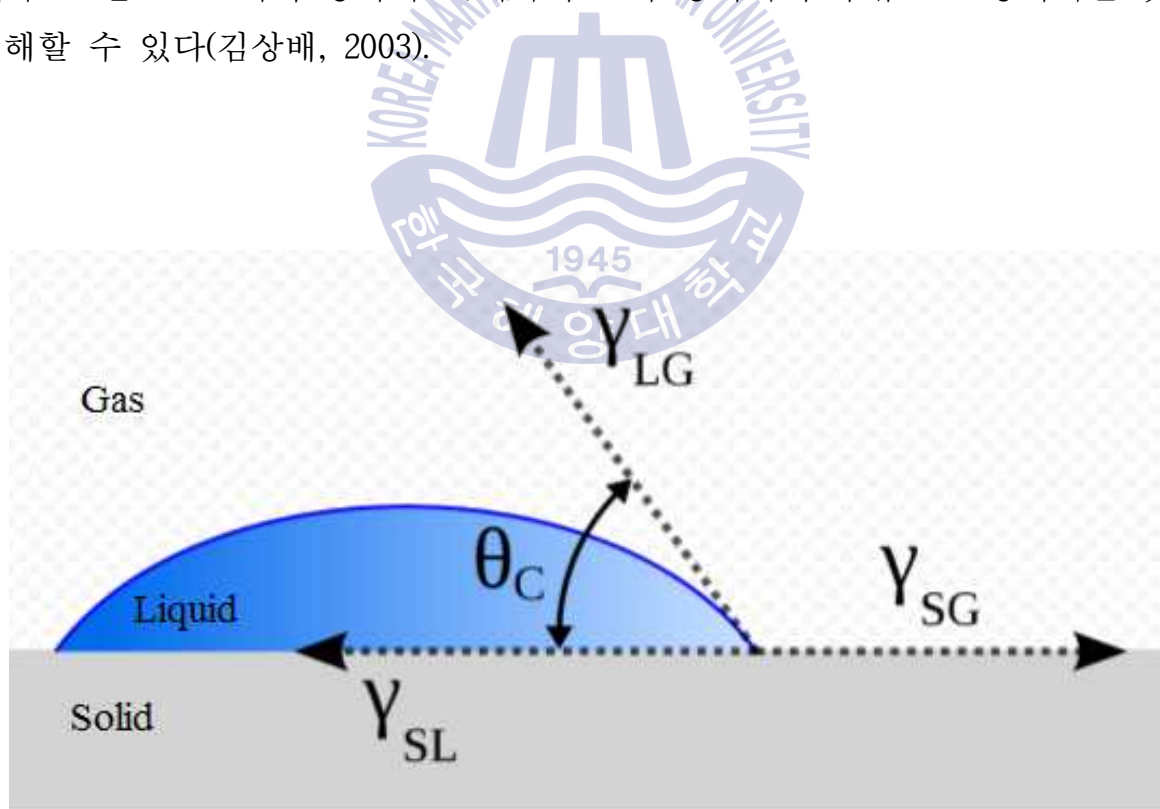


Fig. 3 Schematic representation of the equilibrium contact between an air bubble and a solid immersed in a liquid

b. 결정화학

광물의 대부분은 파쇄면이 이온성 표면으로 극성을 띄기 때문에 대부분이 친수성 광물이지만, 광물의 층간 결합이 반데르발스(Van der Waals) 결합으로 이루어진 광물들은 파쇄면이 대부분 비이온성 표면으로 비극성을 띄기 때문에 자연부유도가 크다. 자연 부유도는 포수제의 첨가 없이도 광물자체의 천연적인 소수성에 의해 기포에 부착되어 부유되는 정도를 말하는데 황, 흑연, 석탄, 활석, 다이아몬드, 회수연석이 자연부유도 큰 광물의 일종이다.

c. 전기계면 현상

수용액 중에서 광물표면은 전하를 띄게 되는데, 광물표면 부근에는 반대 이온들이 밀집해서 치밀한 고정층(Compact stern layer)을 이루고 그 주위에 다시 반대이온들이 밀집한 가동성 확산층(Mobile diffuse layer)이 형성되어서 전기 이중층을 만든다(Fig. 4). 광물입자가 광액 속에서 이동할 때는 입자에 물 분자의 일부가 부착되어 함께 이동하게 되는데, 그 결과 이동면에서 부착수와 정지수 사이에 전단면(Slipping plane)이 형성된다. 전단면에서의 정전기 전위를 제타전위(Zeta potential)라고 말하며, 정전기 전위는 전단면에서부터 점점 감소하여 확산층의 외측에 이르러 0(Zero)이 된다.

일반적으로 광물입자의 표면전위(Surface charge)를 측정할 수 없기 때문에 동일한 극성을 띄는 제타전위를 측정하여 광물표면의 전기계면 현상을 나타내고 있다. 제타전위가 0(Zero)인 pH를 등전위점(IEP, Isoelectric point), 영전위점(PZC, Point of zero charge)이라고 하며, 수용액 상에 존재하는 광물표면은 IEP보다 낮은 pH 영역에서는 양으로 하전 되어있고, IEP보다 높은 pH 영역에서는 음으로 하전 되어있다.

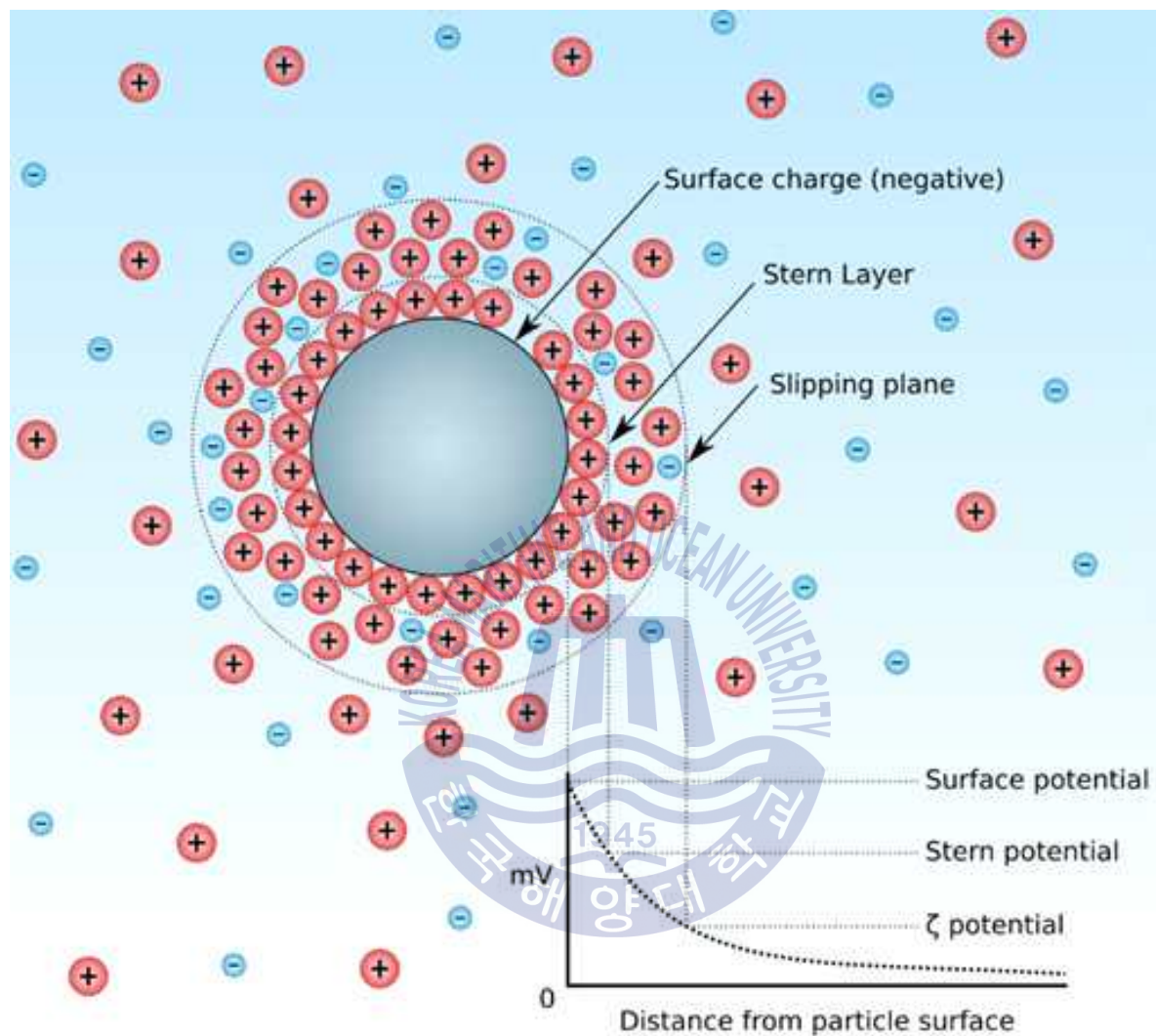


Fig. 4 Relationship between zeta potential and surface potential in electrical double layer of mineral particle in an aqueous solution(Source: Wikipedia)

2.3.2 부유선별 및 부유선별기 종류

a. 부유선별 종류

부유선별은 습윤도 차이를 가진 광물입자들이 수면위에 층을 이루는 양식에 따라 다유부선(Bulk oil flotation), 표면장력부선(Film or skin flotation) 그리고 포말부선(Froth flotation)으로 분류 할 수 있으나, 다유부선과 표면장력부선은 현재 사용되지 않고 있다. 부유선별에서 목적 광물을 회수하는 방법에 따라 직접부선(Direct flotation), 역부선(Reverse flotation), 종합부선(Bulk flotation) 그리고 선택부선(Selective flotation)으로 구분할 수 있으며, 이 중에서 직접 부유선별이 많이 사용된다. Table 4는 각 부선의 특징을 나타내었다(Wills, 1997).

Table 4 Classification of froth flotation

Classification	Description
Direct flotation	The flotation that make only target material(useful component) float and useless material remained in the slurry
Reverse flotation	The flotation that useless material removed by floating and make the target material remained and collect it.
Bulk flotation	The flotation that make materials having a similar surface properties afloat at once
Selective flotation	The flotation that make target materials float step by step from raw ore or concentrate of bulk flotation

b. 부유선별기 종류

부유선별에 사용되고 있는 장치는 기계적 교반과 공기 도입의 방법에 따라 기계 교반형(Mechanical-agitation type) 부유선별기, 기계 교반-공기 도입형(Mechanical-agitation sub-aeration type) 부유선별기 그리고 공기력형(Pneumatin type) 부유선별기로 구분 할 수 있다. Table 5는 각 종류에 해당하는 부선기를 정리한 것이다.

먼저 기계 교반형 부유선별기는 임펠러의 회전에 의해 광액을 교반 할 때 생기는 와류가 자연적으로 공기를 끌어들여 기포를 생성시키는 방법으로 교반실과 포말실이 따로 있어 면적을 넓게 잡는 반면, 공기 도입을 자유로 조절하지 못하는 단점이 있다. M.S. 표준 부선기와 Janney 부선기가 이에 속한다.

기계 교반-공기 도입형 부유선별기는 회전하는 임펠러의 위나 아래쪽으로부터 공기를 주입한 것으로 이에 속하는 부선기는 M.S. 공기도입 부선기, M.S. 역류 공기도입 부선기, Denver 공기도입 부선기, Fagergren 부선기 등이 있다.

Fig. 5는 본 연구에 사용된 부유선별기로 Denver 공기도입 부선기 이다. 임펠러 축을 둘러싸고 있는 가운데 빈축의 상부로부터 압축공기가 흡입되고, 셀의 바닥부분에서 고속 회전하고 있는 임펠러에 의해 기포가 발생된다. 이때 회수하려고 하는 목적광물을 포수제를 이용하여 보다 강한 소수성으로 만든 다음, 미립의 기포를 부착시켜 기포와 함께 부유된 입자들을 회수하는 방식이다.

마지막으로 공기력형 부유선별기는 가는 파이프로 물속에 공기를 주입하는 방법과 가는 구멍에 많은 캔버스나 고무판을 통해 공기를 불어 넣는 방법이 있으며, Callow 부선기, Southwestern 부선기 그리고 Callow Mac-Intosh 부선기 등이 이에 속한다.

Table 5 Classification of flotation machine

Classification	Flotation machine
Mechanical-agitation type	M.S. standard flotation machine, Janney flotation machine
Mechanical-agitation sub-aeration type	M.S sub-A flotation machine, M.S. countercurrent sub-A flotation machine, Denver sub-A flotation machine, Fagergren flotation machine
Pneumatin type	Callow flotation machine Southwestern flotation machine Callow Mac-Intosh flotation machine



Fig. 5 Photograph of lab scale flotation machine

2.3.3 부유선별 시약

부유선별에서 목적광물과 맥석광물과의 부유도 차이를 크게 하여, 정광과 맥석과의 선별이 효과적으로 이루어지게 하기 위해 광액 내에 여러 가지 시약을 첨가하게 되며, 이를 통틀어 부선제(Flotation reagent)라고 한다. 부선제는 사용 목적에 따라 포수제(Collector), 기포제(Frother) 및 조건제(Regulator)로 분류되고, 조절제를 세분하면 억제제, 활성화제, pH조절제, 분산제 등으로 나뉜다. 이러한 시약들은 부유선별 효율을 높이기 위해 단독사용보다는 여러 가지 조합을 통해 사용된다.

a. 포수제(Collector)

포수제로 사용되는 시약들은 유기 화합물에 속한다. 무극성인 파라핀이 완전히 소수성이라는 점에 착안하여 일반적으로 쓰이는 포수제는 한쪽으로는 기포에 접착할 소수성 무극기를 가지고, 다른 쪽으로는 실질적으로 이온화하여 광물 표면에 접착할 친광물성 유극기를 가진 이극성 화합물이다(Fig. 6).

Fig. 7과 같이 포수제를 분류할 수 있는데, 크게 비이온성 포수제와 이온성 포수제로 분류할 수 있으며(Bulatovic, 2007), 비이온성 포수제는 흔히 유상포수제로 흑연, 석탄, 회수연석 등과 같은 친유성 광물표면의 포집효과를 높여주는 역할을 한다.

이온성 포수제는 친수성 유극기 부분의 극성기의 이온 종에 따라 음이온 포수제, 양이온 포수제로 분류되며, 음이온 포수제는 극성기의 종류에 따라 다시 수산형(Oxyhyderyl) 포수제와 수황형(Sulphdryl) 포수제로 분류할 수 있다. 수산형 포수제는 주로 비황화광물의 부유선별에 사용되고 있으며, 지방산과 그 염, 술폰산염이 속한다.

Fig. 8은 본 연구에서 사용된 포수제의 모식도를 나타내고 있다. (A)는 수산형 포수제에 대표적으로 사용되는 올레인산(Oleic acid)의 구조 모식도 이다. (B)는 수황형 포수제로 Potassium ethyl xanthate의 구조를 나타낸 것으로 본 연구에서 황화물 부유선별에 사용되었다.

양이온 포수제는 규산염광물 및 암염광물의 부유선별에 주로 사용되며 광물표

면에 정전기적 힘에 의해 물리적인 흡착을 하므로 흡착속도가 매우 빠르다. 약 산성 영역에서는 활성적이나 강알칼리 영역에서는 비활성적이며, 포수력과 선택성이 다소 약하다고 알려져 있다.

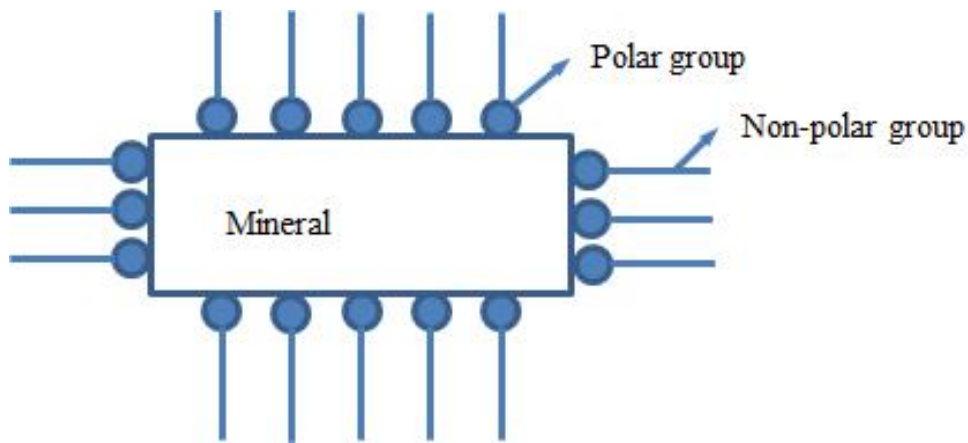


Fig. 6 Collector adsorption on mineral surface

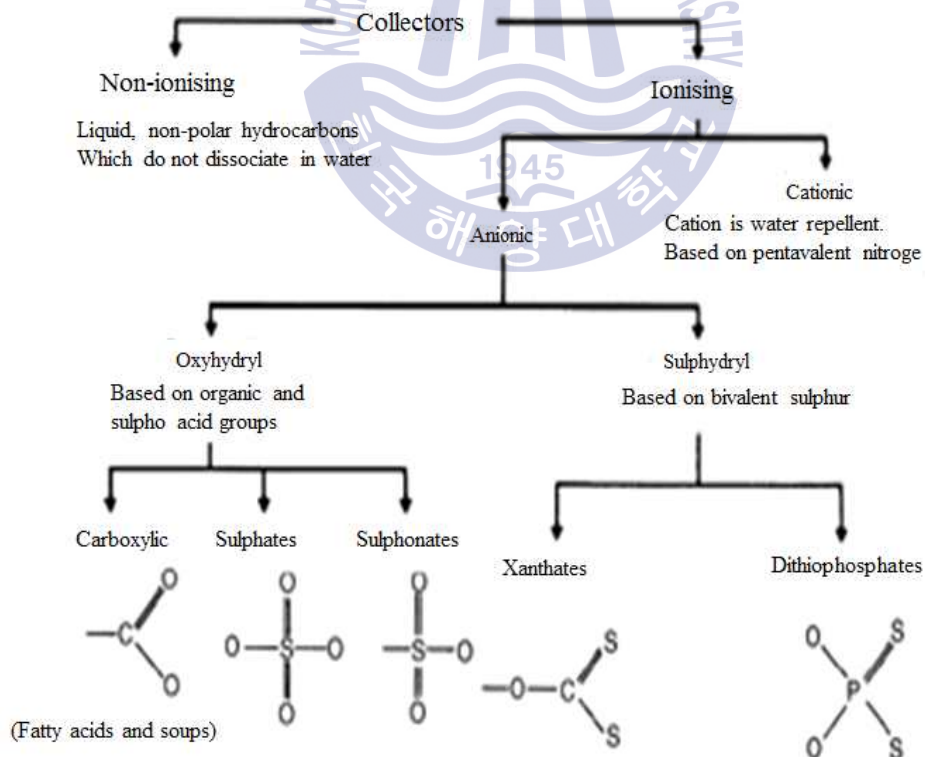


Fig. 7 Classification of flotation collectors

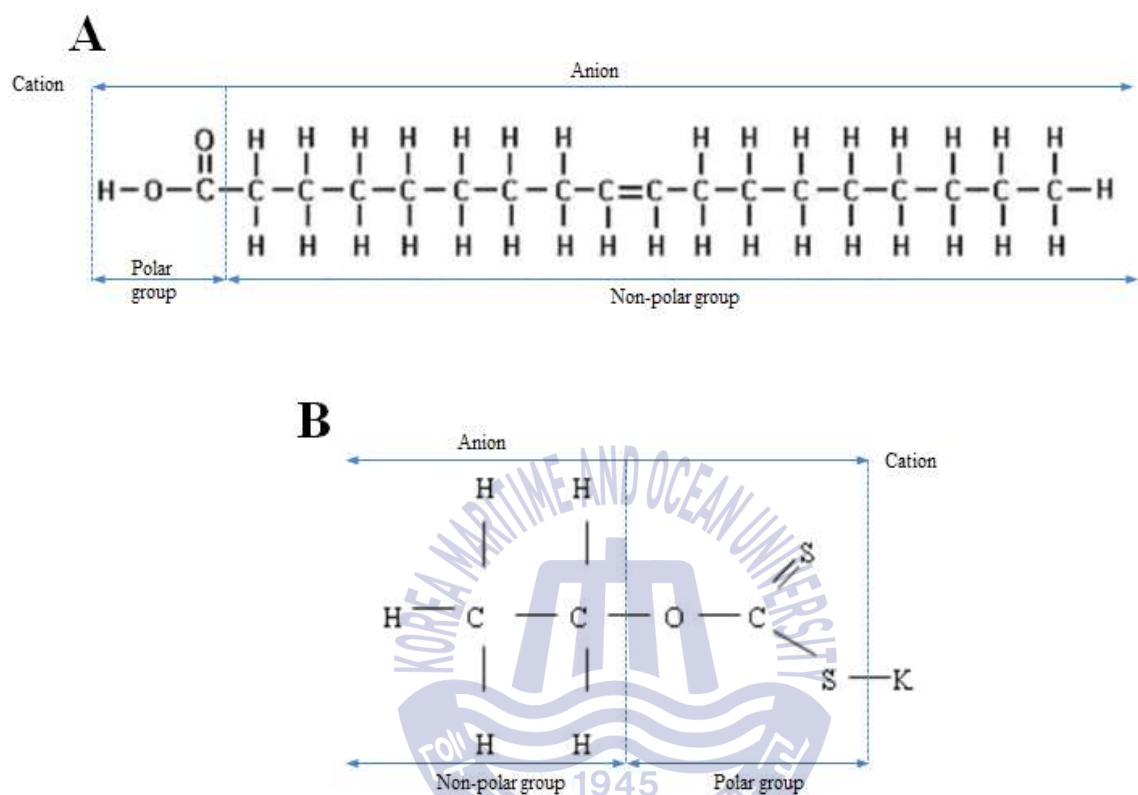


Fig. 8 Structure of anionic collectors (A) Oleic acid in oxyhydryl collector, (B) potassium ethyl xanthate in sulphhydryl collector

b. 기포제(Frother)

용액의 표면장력을 저하시켜 기포의 생성을 용이하게 하고 기포의 안정성을 부여하도록 첨가하는 시약이다. 기포성을 가진 물질은 일반적으로 유극기(예 : OH, COOH, CO, NH₂, CN 등)에 하나 또는 그 이상의 탄화수소기가 결합한 이극성 물질이다. 한 분자 안에서 한쪽으로는 친수성의 극성기를 가지고, 소수성의 비극성기는 기포-물 계면에서 Fig. 9와 같이 배치된다. 실제로 사용되는 기포제는 원칙적으로 이온화되지 않아야 하고, 적당한 용해도(0.2~0.5g/l)를 가지고 가격이 저렴한 것이 좋다.

Dudenzkov와 Galikov(1969)에 의하면 pH에 따른 포말 발생의 거동에 따라 기포제를 Table 6과 같이 분류할 수 있다. 본 연구에서 사용된 기포제는 Akzonobel사의 제품인 Lankropol K-8300을 사용하여 진행하였으며, 중성 기포제로 수용성의 폴리글리콜(Polyglycol)형에 속한다. Fig. 10은 Lankropol K-8300의 모식도를 나타내었다.

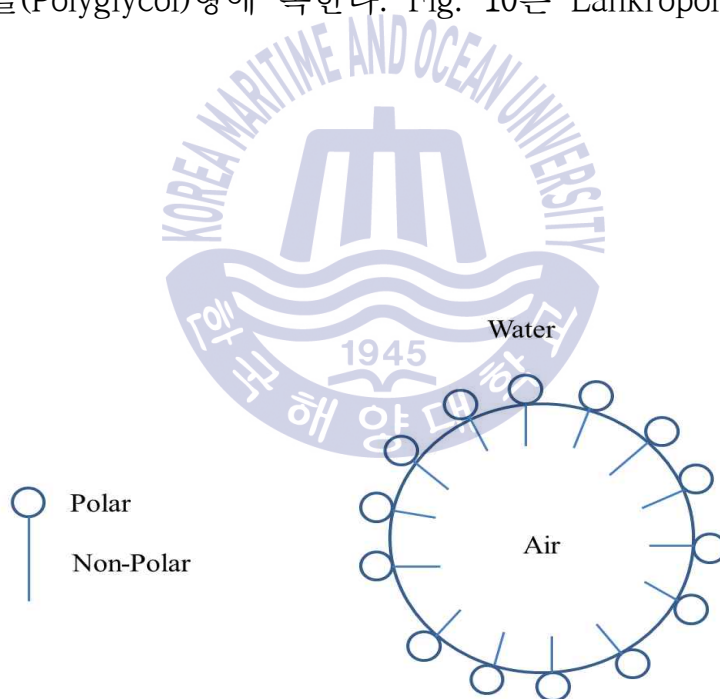


Fig. 9 Action of the frother in aqueous solution

Table 6 Classification of frother by means of frother behavior at different pH values

Acidic	Neutral	Basic
Phenols Alkyl sulfates	Aliphatic alcohols Cyclic alcohols Alkoxy paraffins Polypropylene glycol ethers Polyglycol ethers Polyglycol glycerol ethers	Pyridine base

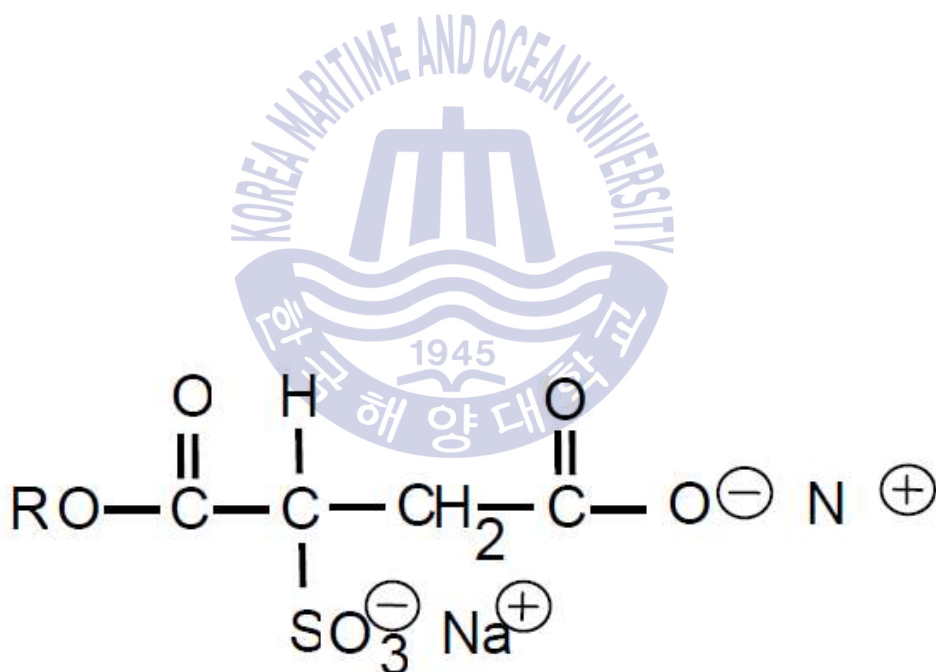


Fig. 10 Structure of Lankropol K-8300

c. 억제제(Depressant)

부유선별 시, 일시적 또는 전 시간 중에 일정한 광물의 자연 부유도를 억제하기 위해 첨가하는 시약으로 하나 이상의 광물을 억제하고 목적광물만을 부유시킬 때 사용한다. 모든 억제제는 억제대상인 광물의 표면의 습윤도를 높여주어, 광물입자 표면에서의 접촉각이 저하되어 포말과의 부착을 불가하게 만들어 준다. 억제제는 무기물(Inorganic) 억제제와 유기물(Organic) 억제제로 크게 분류할 수 있으며, 무기물 억제제들은 주로 황화광물과 비황화광물 억제제로 사용되고 있다.

황화광물 억제제로 시안나트륨(NaCN)이 널리 사용되며, 납-구리-아연, 그리고 구리-아연 광물의 선택적 부유선별에서 섬아연석과 황철석 그리고 특정한 황화광물 억제제로 사용된다. 시안나트륨의 해리에 의해 생성된 CN^- 은 대부분의 황화광물에 대하여 강력한 억제제로서 작용하며, 이것을 어느 정도 이상으로 많이 사용하면 전혀 떠오르지 못하게 된다. 시안나트륨의 억제 작용은 알칼리성에서 강력하게 나타나고, pH가 낮아지면 그 효과가 약해진다. 시안화나트륨은 광석 중에 있는 귀금속, 즉 금, 은 그리고 구리 등의 용해시킬 뿐 아니라, 생물체에 강한 독성을 가지므로 공해 문제로 사용을 기피하는 경향 있다. 비황화광물 억제제로 주축을 이루는 것은 규산나트륨(Na_2SiO_3)이다. 규산나트륨은 실제 부선에 있어서 회중석 및 중정석 등의 광석을 올레인산을 사용하여 비누 부선할 때 이들 광물 이외의 규산질 맥석과 석영을 억제시키기 위하여 사용된다. 그 외에 Sodium fluoride, Polyphosphates, Phosphoric 등이 사용된다.

유기물 억제제 중에서 유기 중합체(Organic polymer) 억제제는 널리 쓰이고 있는 무기물 억제제에 비해 덜 유해하고 때문에 그들의 사용의 관심이 증가하고 있는 추세이다(Liu and Laskowski, 1989). 이에 속하는 Starch, Tannin, Quebracho, Dextrin과 같은 억제제는 수용액에서 이온화 하지 않지만 광니(Slime) 표면을 코팅하여 그들의 부유를 억제하며, 소량으로 활석, 방해석, 흑연 억제에 효과가 있다고 보고되고 있다(Pugh, 1989). 유기산(Organic acid) 억제제는 산화광물을 포함하는 광석 부유선별에 많이 이용되고 있는데, 주로 맥석 억제제로 사용되고 있다. Table 7은 억제제가 부유선별 시 억제하는 광물들을 종합하여 나타낸 것이다.

Table 7 Depressant for gangue minerals in froth flotation

Kind of depressants	Minerals applied in froth flotation
Tannic acid ^a	Tourmaline, Dolomite
Latic acid ^b	Hornblende, Pyroxene, Biotite
Na ₂ SiF ₆ ^{a,c}	Quartz, Feldspar, Amphibole, Mica
Na ₂ SiO ₃ ^a	Quartz, Mica, Feldspar
Quebracho ^{b,d}	Calcite, Borite, Pyrite
Na ₃ PO ₄ ^b	Galena
Dextrin ^b	Chloride, Magnesite, Dolomite
CMC ^{b,d}	Talc, Dolomite
(NaPO ₃) ₆ ^e	Antigorite, Serpetine Slime
Starch ^d	Talc, Clay, Serpentine, Grasphite, Mica

^aBulatovic, 2010, ^bBulatovic, 2007, ^cRazvozzhaev and Nikiforov, 1973.

^d이강문, 1980, ^eLu Yi-Ping and Zhang Ming-qiang, 2011.

d. 활성화제(Activator)

포수제와 화학반응을 일으키거나, 또는 흡착에 의해 그 광물에 필요한 극성의 옅은 막을 만들어주어 부유성을 주도록 첨가하는 시약이다. 활성화제는 첨가된 억제제의 작용을 없애버리는 역할을 할 뿐만 아니라, 전혀 뜨지 않거나 거의 뜨지 않는 광물에 부유성을 제공한다. 활성화제는 그 용도에 따라 부활제 또는 보강제라고 불린다. 부활제는 억제제 등으로 일시 억제되었던 광물의 부유도 향상을 위한 것이고, 보강제는 전혀 부유할 수 없거나, 부유도가 낮은 광물을 위해 첨가되는 것이다. 또한 유극성의 친수성 광물 표면은 포수제에 대해 반응이 쉽고 흡착이 쉬운 표면이 되기 때문에, 활성화제는 억제제와 같은 유극성 물질이어야 한다. 활성화제로 사용되는 것들에는 황산동, 황화나트륨(Sodium sulfide), 황산, 금속이온(철염, 연염, 알루미늄염) 등이 있다.

e. pH조절제(pH regulator)

광액의 pH를 인위적으로 조절하기 위해 첨가해주는 시약이다. 광물은 광액의 pH에 따라 부유도가 달라지는데, 수소이온의 농도를 조절해 특정 광물들을 부유시키기도 침강시키기도 한다. 황철광의 경우에는 pH에 가장 많은 영향을 받아, pH 1~6에서는 100%의 회수율을 보이지만 pH 7 이상에서는 전부 침강한다. 반면, 휘동광의 경우에는 pH에 따라 거의 영향을 받지 않는다. 이처럼 pH 조절제는 억제제가 되기도 하고 활성화제가 되기도 한다. pH조절제로 산성을 만들 때는 황산을 사용하고, 알칼리성을 만들 때에는 석회, 탄산나트륨, 탄화수소나트륨, 수산화나트륨, 황화나트륨, 시멘트 등을 사용한다. Table 8은 광물 부유선별에서 대표적으로 쓰이는 pH조절제를 정리하였다.

f. 분산제(Dispersant)

광니(Slime)가 많은 광액의 부유선별에서는 이들을 분산시킬 필요성이 있다. 이를 위해 첨가되는 시약이 분산제이다. 어떤 종류의 염류나 콜로이드가 사용되며, 규산나트륨(Sodium silicate)의 경우에는 일반 맥석의 미립자 분산에 효과적이다.

Table 8 Acid and alkaline pH regulators used in froth flotation

Chemical name	Chemical formula	Specific gravity
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	1.84 (95% solution)
Hydrochloric acid	HCl	1.17 (33% solution)
Sulfurous acid	H ₂ SO ₃	-
Sodium sulfide	Na ₂ S	-
Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	2.5
Soda ash	Na ₂ CO ₃ (various grades of sodium carbonate)	-
Lime	CaO	2.13
Sodium hydroxide	NaOH	2.13
Ammonia	NH ₄ OH	0.68 ^a (^a At boiling point)

2.3.4 부유선별에 영향을 주는 요인

부유선별 시스템은 다양한 요인에 따라 영향을 받게 된다. 이러한 요인들은 서로 연관되어 있어 한 가지 조건이 변함에 따라 자동적으로 다른 조건들이 변하게 된다(Klimpel, 1995). 부유선별 시스템에 영향을 미치는 요인은 Fig. 11과 같이 크게 3가지로 나눌 수 있다. 먼저 화학적 요인으로는 포수제, 기포제, 억제제 등 시약의 첨가량에 따라 품위와 실수율에 영향을 미치게 되고 pH변화에 따라서도 영향을 받게 된다. 또한 장치의 변화에 따른 요인은 셀의 모양이나 교반속도, 공기의 투입량 등에 따라서도 선별에 영향을 미치게 된다. 마지막으로 실험하는 과정에서 발생할 수 있는 요인으로는 셀의 투입되는 시료의 속도나 입자크기, 광액의 농도, 온도 등이 중요한 고려요소이다.

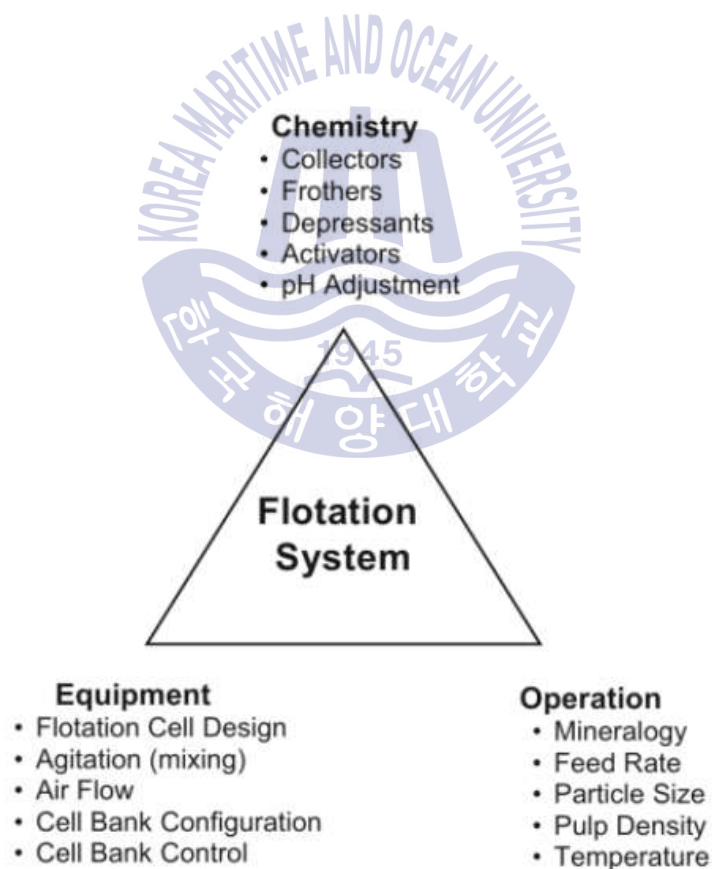


Fig. 11 The components of flotation system. (Klimpel, 1995)

a. 광액의 농도

부유선별에서 광액의 농도는 선별효율에 중요한 영향을 미치므로, 항상 일정한 농도를 유지하는 것이 중요하다. 일반적으로 광액의 농도를 가급적 높여 물의 양을 절약하고, 시약 소비량을 감소시키고 부선 용량을 크게 하는 것이 좋다. 광액의 농도를 p , 고체밀도 S_s , 광액의 밀도 S_p 라 하면 광액 1cc중의 고체 중량은 pS_s , 광액 1cc중 건고체의 체적은 pS_p/S_s 로서 1cc중 물의 체적은 $1-(pS_p/S_s)$ 이다. 광액 1cc의 중량은 셀(Cell)에 함유된 고체와 물 중량의 비로, 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$S_p = pS_s + 1 - \frac{pS_p}{S_p} \quad (1)$$

$$S_p = \frac{S_s}{S_s(1-p) + p} \quad (2)$$

$$p = \frac{S_s(S_p - 1)}{S_p(S_s - 1)} \quad (3)$$

광액의 농도는 광액 중 함유된 고체의 중량백분율로, 부유선별에 있어 부선기의 용적 및 처리용량이 고정된 경우 평균부선시간을 결정하는 인자가 된다(문영배, 2002; Kilickaplan, 2007).

b. 광물의 성질

부유선별에서는 광물의 성질에 따라 부유선별의 효율에 영향을 미친다. 선별 광물은 유용광물의 함유가 많은 것이 중요하지만, 성질이 균일한 것 또한 중요하다. 광물 속에 유용광물 외, 금, 은 등의 2차 유용광물이 소량이라도 함유되면 부산물까지 회수가 가능하다. 하지만, 유용광물의 저품위, 광물 성분의 다양성, 광물 조성의 복잡성, 공생의 치밀함, 산화도, 가용성 염류의 존재, 점토나 산화철 광물의 존재 등은 부유선별 처리에 있어 곤란한 요소가 된다. 그 중에서도 산화된 광석은 광석의 변질과 가용성 염류의 생성으로 처리가 곤란해진다(이강문, 1980).

c. 광물입자의 크기

광물입자의 크기는 목적광물의 단체분리, 광물의 부유에 적당한 크기 등에 의해 정해진다. 입자의 크기가 굵은 경우, 광물의 단체분리가 이루어지더라도 입자가 무거워 기포에 부착 및 부유한다는 것이 어렵다. 반대로, 입자가 미립은 경우에는 부선의 속도가 늦어지고 시약 소비량이 많아져 광물이 산화되기 쉬우며, 광니의 영향으로 회수율이 낮아지게 된다. 또한 미립으로 분쇄하기 때문에 분쇄비용이 증가하며, 정광의 탈수도 어려워진다(이강문, 1980).

d. 광액의 온도

부유선별에서 일반적으로 광액의 온도가 상승하면 화학적 반응 속도가 빨라져, 시약의 분산과 용해를 촉진시키며 액체의 표면장력을 낮춰준다. 또한 기포제의 흡착을 활발히 하여 기포발생이 좋아져 회수율이 향상된다. 그러나 온도가 지나치게 높아지면, 광물 표면이 산화되고 시약이 분해되어 포수제의 기능이 약화되어, 광물상호 간의 부유도에 영향을 준다(이강문, 1980).

본 연구에서 사용된 포수제인 올레인산의 경우, 용해가 이루어지는 광액의 온도는 10~15℃이다. 그러므로 15℃ 이상의 광액온도에서 실험이 진행되어야 한다(손병찬, 1965). 따라서 본 연구에서는 평균 25℃의 광액온도를 유지하며 상온에서 실험을 진행하였다.

제 3 장 시료 및 실험 방법

3.1 시료의 특성

광물을 대상으로 한 광물학 및 광물화학에 대한 철저한 연구는 선광과정에 있어서 필수적이다. 단순한 광석광물이라 할지라도 조직관계, 중성분, 부성분, 및 미량성분 원소에 대한 함량변화 연구를 수행함으로써 광석광물을 최대한 이용할 수 있는 특징이 있다(Cabri, 1987). 따라서 시료에 대한 다양한 분석을 실시함으로써 광물들의 물리화학적 성질을 이용하여 목적광물의 품위 및 실수율을 높이고자 하였다.

본 연구에서 사용된 시료는 경상북도 울진군에 위치한 동보광산에서 채취한 것으로 이전에 채굴되어 야적되어 있는 시료와 갱도에 존재하는 시료 중 현장에서 비교적 품위가 높은 광석 위주로 수선한 시료를 대상으로 자연 상태에서 건조하여 사용하였다(Fig. 12). Table 9는 채취한 원광시료에 대한 화학성분 특성을 확인하기 위해 ICP-AES(Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectroscopy) 및 XRF(X-ray fluorescence) 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 원광의 WO_3 함량이 0.75%이며, SiO_2 와 Al_2O_3 가 각각 74.43%와 8.29%, Fe_2O_3 와 CaO 가 각각 8.15%와 3.14%로 나타나 맥석광물 대부분이 규산염광물과 일부 철 산화광물로 이루어졌음을 판단할 수 있다.

Fig. 13은 XRF 분석결과 확인된 각 구성 원소의 근원광물들을 구명하기 위하여 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 것이다. 중석을 함유하고 있는 광석광물은 회중석(Scheelite, $CaWO_4$)으로 규명되었으며, 주요 맥석광물로는 석영(Quartz, SiO_2), 조장석(Albite, $NaAlSi_3O_8$), 흑운모(Biotite, $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$), 녹니석(Chlorite, $(Mg,Fe,Al)_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$)과 같은 규산염 광물로 확인되었다.



Fig. 12 Sampling of the head sample

Table 9 Chemical analysis of the head sample

Chemical composition(%)					
WO ₃ *	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
0.75	74.43	8.29	8.15	3.14	0.97
K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	–
0.77	1.78	0.23	0.04	0.044	–

*The grade of WO₃ is analyzed by ICP.

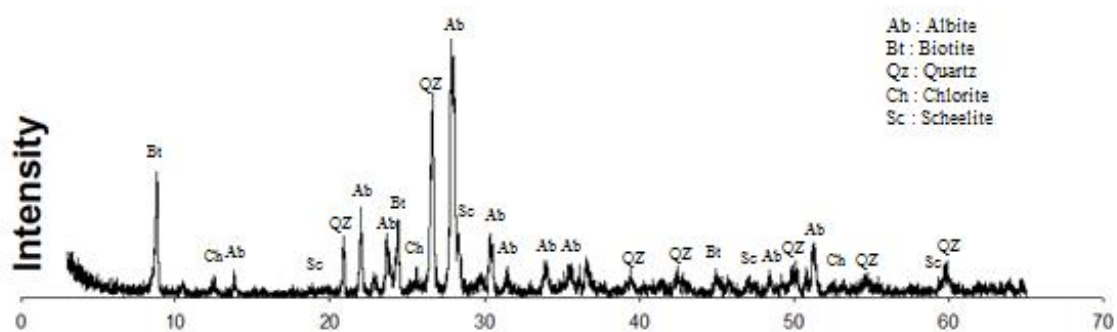


Fig. 13 XRD analysis of the head sample

XRD 분석에서 확인된 회중석의 분포 특성 및 입자형태에 따른 단체분리 가능성을 관찰하기 위한 편광현미경 감정결과를 Fig. 14에 나타내었다. 이때, 단체분리도란 한 광석 속에 들어있는 특정 광물이 단체로 분리되어 있는 백분율을 일컫는 용어이다. 회수하고자 하는 목적광물의 단체분리도가 높을수록 이들 광물의 물리화학적 성질을 이용하여 목적광물의 품위 및 실수율을 높일 수 있기 때문에 선별공정에서는 단체 분리도를 높이는 것이 매우 중요한 전처리과정이라고 볼 수 있다(김형석 외, 2008). 사진의 (A)와 (C)는 개방니콜(Opened nicol), (B)와 (D)는 직교니콜(Crossed nicol) 하에서 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 개방니콜에서는 광물의 색과 다색성, 결정형, 쪼개짐을 관찰할 수 있으며, 직교니콜에서는 소광 또는 간섭색, 쌍정을 관찰할 수 있는 특징이 있다. 편광현미경 관찰 결과, 회중석은 비교적 굵은 입자로 존재하므로 단체분리가 용이할 것으로 판단된다.

암석 상태의 시료는 각 구성 광물들 간의 경도 및 결정이 다르고, 인접한 광물들과의 결합상태가 다르기 때문에 파쇄 및 분쇄과정에서 특정 입도에 같은 광물들이 많이 농축되는 현상을 보인다. 따라서 광물의 선별 실험에 앞서 입도 분석을 수행하여 파·분쇄 공정에 의한 목적광물의 농축 가능성 및 개략적인 단체분리 특성을 관찰하고 효과적인 처리법의 선택과 최적 선별 입도를 알기 위해 입도분석을 하였다. Table 10은 원광시료를 조크러셔(Jaw crusher)와 콘크러셔(One crusher)를 이용하여 5mm 이하로 파·분쇄한 다음, 이들 분쇄산물에 대한 입도분석을 실시한 결과이다. 입도분석결과, 35mesh 이상의 산물이 80wt% 이상을 차지함을 알 수 있었으며, WO_3 분포는 큰 입도인 +8mesh, -8/+16mesh 입도구간에서 각각 23.1%, 24.3%를 나타내어 회중석이 원광 내에서 조립자로 존재하고 있다고 판단된다. 또한 100mesh 이하의 미립자 구간에서 WO_3 함량이 가장 높은 것을 확인 할 수 있는데, 이는 회중석의 취성(Brittleness)이 크기 때문에 다른 맥석광물들에 비해 쉽게 분쇄되어 미립으로 이동되었기 때문이다(전호석 외, 2014).

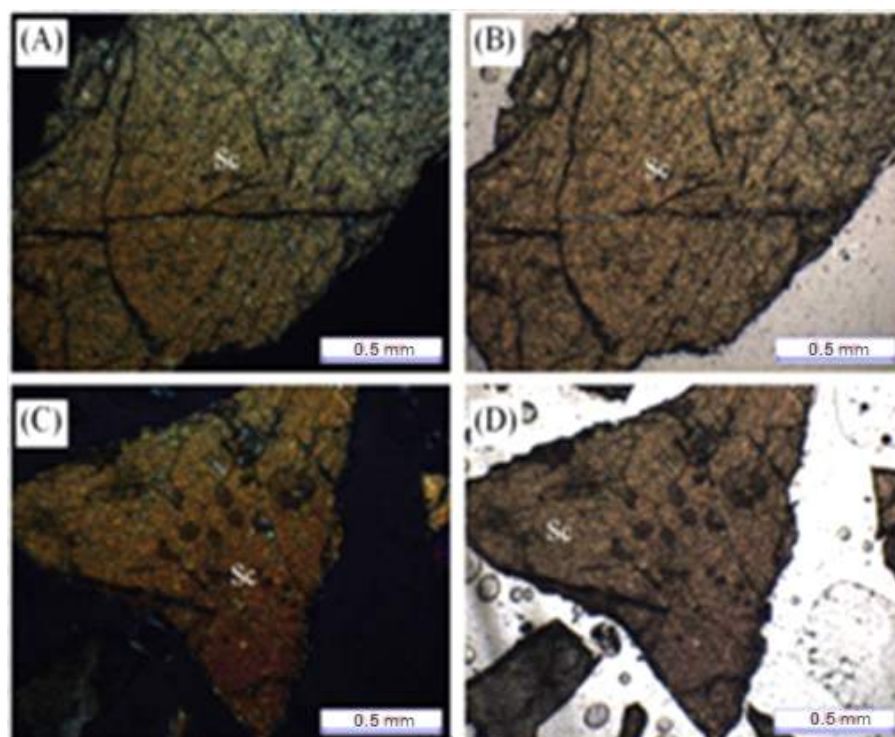


Fig. 14 Polarization microscope analysis of head sample. (A) and (C) opened nicol, (B) and (D) crossed nicol. Sc=Scheelite

Table 10 Size distribution and chemical analysis of fractures of the head sample crushed

Fracture(mesh)	Weight.(%)	Grade of WO ₃ (%)	Distribution of WO ₃ (%)
+8	32.1	0.54	23.1
-8+16	27.2	0.67	24.3
-16+28	15.5	0.87	18.0
-28+35	3.7	0.92	4.5
-35+48	6.3	1.11	9.3
-48+65	4.4	0.98	5.7
-65+100	3.7	0.88	4.3
-100	7.1	1.15	10.8
Total	100.0	0.75	100.0

3.2 실험방법

Ca 이온을 함유한 광물들을 회중석과 분리하기 위하여 pH조절제(sodium carbonate, Na_2CO_3) 및 억제제(Sodium silicate, Na_2SiO_3)의 과잉첨가를 적용하여 실험을 진행하였으며, pH조절제 및 억제제 첨가량, 포수제 및 기포제의 종류, 시료의 입자크기, 광액의 농도, 시약첨가 순서 등과 같은 조건변화 실험을 수행하여 최적조건을 규명하였다.

Fig. 15는 본 연구의 회중석 부유선별을 위한 실험공정도를 나타낸 것이다. 부유선별에 적합한 입자크기로 시료를 만들기 위해 먼저 원광석을 조크러셔(Jaw crusher)와 콘크러셔(Cone crusher), 그리고 로드밀(Rod mill)을 이용하여 파·분쇄 후, 체(sieve)를 이용하여 -200mesh($75\ \mu\text{m}$)의 입도로 제조하였다. 이때, 흑운모(Biotite)는 입자구조가 판상형이므로 체(Sieve)를 통해 1차적으로 제거가 가능하다.

부유선별 실험은 실험실용 Denver sub-A형의 부유선별기를 사용하였으며, 제조된 시료는 부유선별기의 셀(Cell)에 넣고 광액농도 35%solid에서 1,500 rpm으로 교반하여 부유선별을 실시하였다.

회중석 부유선별에 앞서 황화광물(Sulfides) 제거를 위한 황화물 부유선별을 실시하였다. 이때 사용된 시약은 포수제로 Potassium ethyl xanthate(KEX), 기포제로 Methyl isobutyl carbinol(MIBC)을 사용하였으며, 시약의 반응시간(Condition time)은 포수제 5분, 기포제 1분을 부여하였다.

황화물 부유선별 과정에서 배출되는 산물(Sink product)을 대상으로 회중석 조선부선을 실시하였다. 이때 사용된 시약은 pH조절제로 Sodium carbonate(Na_2CO_3) 억제제로 Sodium silicate(Na_2SiO_3), 포수제로 Oleic acid($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), 기포제로 Lankropol K-8300을 사용하여 실험을 수행하였으며, pH조절제-억제제-포수제-기포제의 순서로 시약을 첨가하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다. 이후 2회의 정선을 실시하였으며, 마지막 정선에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하여 회중석 최종정광을 회수하였다.

Table 11은 부유선별 시험에서 확인한 조건과 변수를 개략적으로 나타낸 것이다.

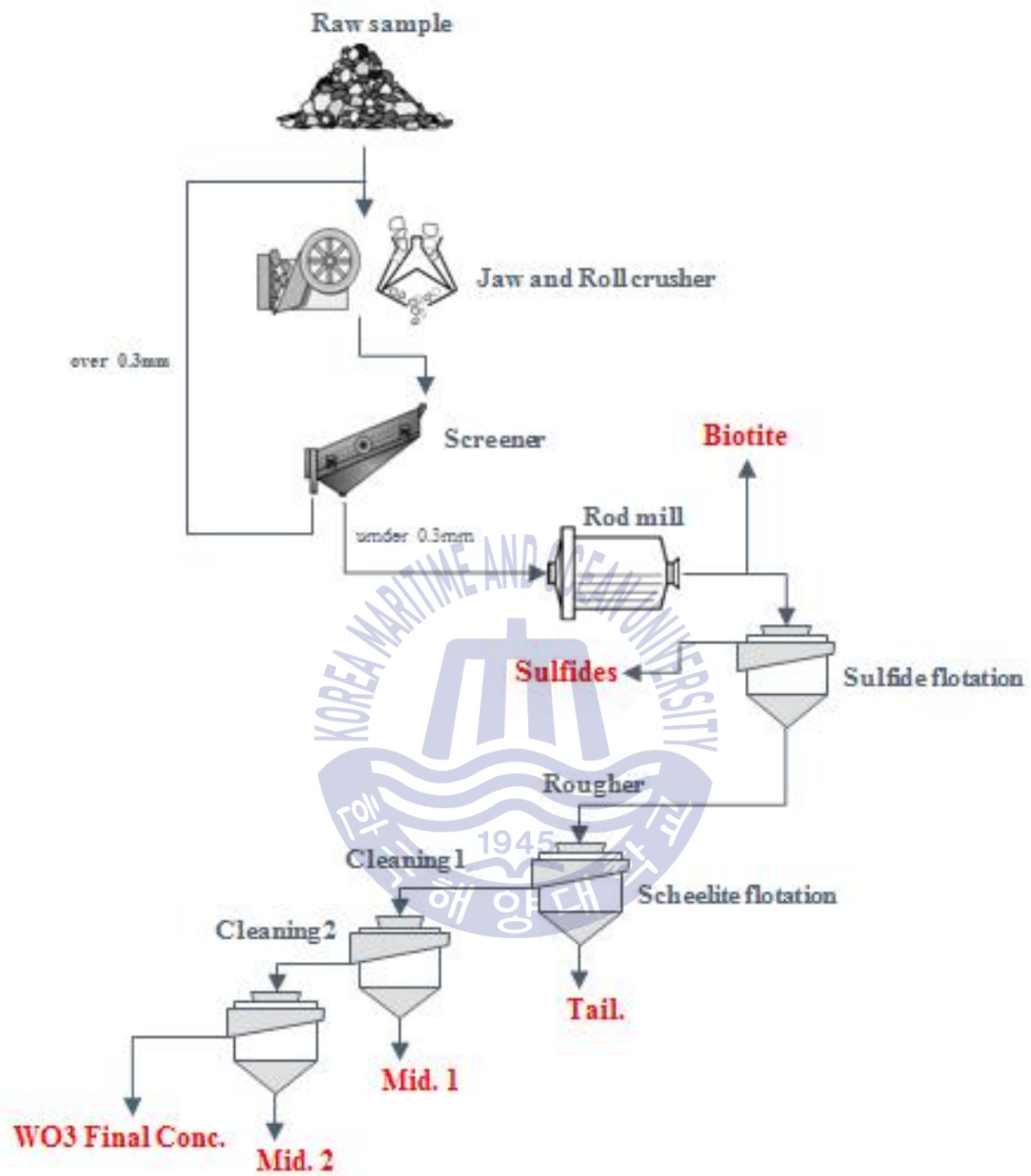


Fig. 15 Process of scheelite flotation

Table 11 Conditions and variables in scheelite flotation process

Factor	Unit	Variables	Remarks
Dosage of depressant	g/t	1,000, 2,000, 3,000, 4,000	Fixed Na_2CO_3 300g/t
		1,000, 2,000, 3,000, 4,000, 5,000	Fixed Na_2CO_3 3,000g/t
Dosage of pH regulator	g/t	1,000, 2,000, 3,000, 4,000	Fixed Na_2SiO_3 4,000g/t
Adding sequence of reagent		P/D(10')-C-F*, D/P(10')-C-F	Excess charge of reagents
		P/D(10')-C-F, D/P(10')-C-F	General charge of reagents
Kind of pH regulator		Na_2CO_3 , NaOH, Na_2S , CaO	
Kind of collector		Oleic acid, AERO 726, FS-2, Sodium oleate	
Dosage of collector	g/t	100, 150, 200, 300	
Kind of frother		Lankropol K-8300, Pine oil, MIBC, AF 65	
Pulp density	%solid	15, 25, 35, 45	
Particle size of the sample	mesh	-65, -100, -200, -325	

*P : pH regulator, D : Depressant, C : Collector, F : Frother

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건

일반적으로 회중석-규산염 광물 계통의 회중석광의 부유선별은 pH조절제로 탄산나트륨(Sodium carbonate, Na_2CO_3), 맥식 억제제로 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO_3)를 사용하며, pH조절제-억제제-포수제-기포제 순으로 시약첨가를 하여 비교적 양호한 회중석 정광의 회수가 가능하다(Hicyilmaz et al., 1993). 이때, 탄산나트륨과 규산나트륨의 첨가량은 각각 250~1,500g/t(Wayne, 1976), 200~1,500g/t(국립지질광물연구소, 1973)으로 알려져 있다. 이러한 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건을 본 연구의 시료에 적용시켜 보았다.

Table 12와 Table 13은 각각 실험에 사용된 시약의 첨가량 조건과 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 300g/t-억제제(Na_2SiO_3) 1,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

실험 결과, 품위와 회수율이 각각 30.1% WO_3 , 88.7%로 나타났으며, 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건에서는 품위 향상에 한계가 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 16은 실험을 통해 얻은 최종정광을 대상으로 XRD(X-ray diffraction) 분석결과를 나타낸 것이다. 회중석을 비롯하여 방해석(Calcite), 인회석(Fluorapatite), 형석(Fluorite)과 같은 회중석과 물리화학적 표면 특성이 같은 Ca 이온 함유광물이 수반되어 품위향상에 한계가 있다는 것을 알 수 있다.

Table 12 Test condition and reagent dosage (general dosage of scheelite-silicate mineral type)

Flotation circuit	Reagent	Dosage(g/t)		
		Rougher	Cleaning 1	Cleaning 2
Sulfides	Z-6(KAX)	150	–	–
	MIBC	50	–	–
scheelite	Na ₂ CO ₃	300(pH 10)	–	–
	Na ₂ SiO ₃	1000	–	–
	Oleic acid	150	–	–
	Lankropol K-8300	25	–	–

Table 13 Test result (general dosage of scheelite-silicate mineral type)

Product	Weight(%)	Grade(WO ₃ %)	Recovery(WO ₃ %)
WO ₃ Conc.	2.1	30.10	88.7
Mid. 2	0.1	13.00	2.1
Mid.1	1.7	0.74	1.7
Biotite	9.1	0.09	1.1
Sulfides	4.9	0.21	1.4
Tail.	82.2	0.04	4.9
Total	100.0	0.70523	100.0

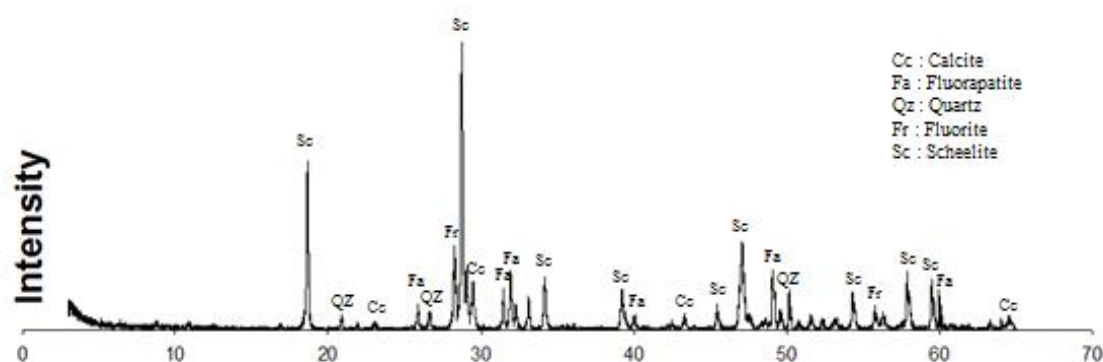


Fig. 16 Mineralogical analysis of Scheelite Concentrate product

4.2 과잉첨가량 조건

4.2.1 억제제의 첨가량의 영향

먼저 방해석, 인회석, 형석과 같은 회중석과 물리화학적 표면 특성이 같은 Ca 이온 함유광물들을 회중석과 분리하고, 품위향상을 도모하기 위하여 억제제로 사용된 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO_3)의 첨가량을 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량(200~1,500g/t)보다 많은 1,000, 2,000, 3,000, 4,000g/t으로 과잉첨가를 시켜 보았다.

Fig. 17은 규산나트륨 첨가량에 따른 회중석 정광의 품위와 회수율을 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 300g/t-억제제(Na_2SiO_3)-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

규산나트륨 첨가량 변화 실험 결과, 규산나트륨 첨가량이 증가할수록 회중석 정광 품위 또한 증가하는 경향을 보였으며, 회수율은 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 탄산나트륨 300g/t, 규산나트륨 4,000g/t에서 회중석 정광의 품위와 회수율은 각각 72.9% WO_3 , 6.73%를 확인하였다.

이는 억제제로 사용된 규산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 규산염광물이 보다 강하게 친수화 되어 이들의 부유가 억제되므로 품위는 향상되는 것으로 판단된다(Bulatovic, 2007). 억제제로 사용된 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO_3)은 수용액에서 식 (1),(2),(3)과 같이 이온화 될 수 있다.



이때 발생하는 H_2SiO_3 , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- 중에서 HSiO_3^- 이온이 주로 광액 중에서 광물 입자의 표면에 발생한 금속 이온과 반응하여 그 광물의 친수성화를 우선 도모하는 것으로 잘 알려져 있다(이강문, 1980). 규산나트륨이 과잉 첨가되게 되면, 광액 중 발생하는 HSiO_3^- 이온의 과잉생성으로 인하여 다른 맥석광물뿐만 아니라 회중석을 비롯한 Ca 이온 함유광물까지 식(4)와 같이 금속염을 형성하여 입자 표면을 친수성화 시키므로 회수율이 크게 감소하는 것으로 판단된다.

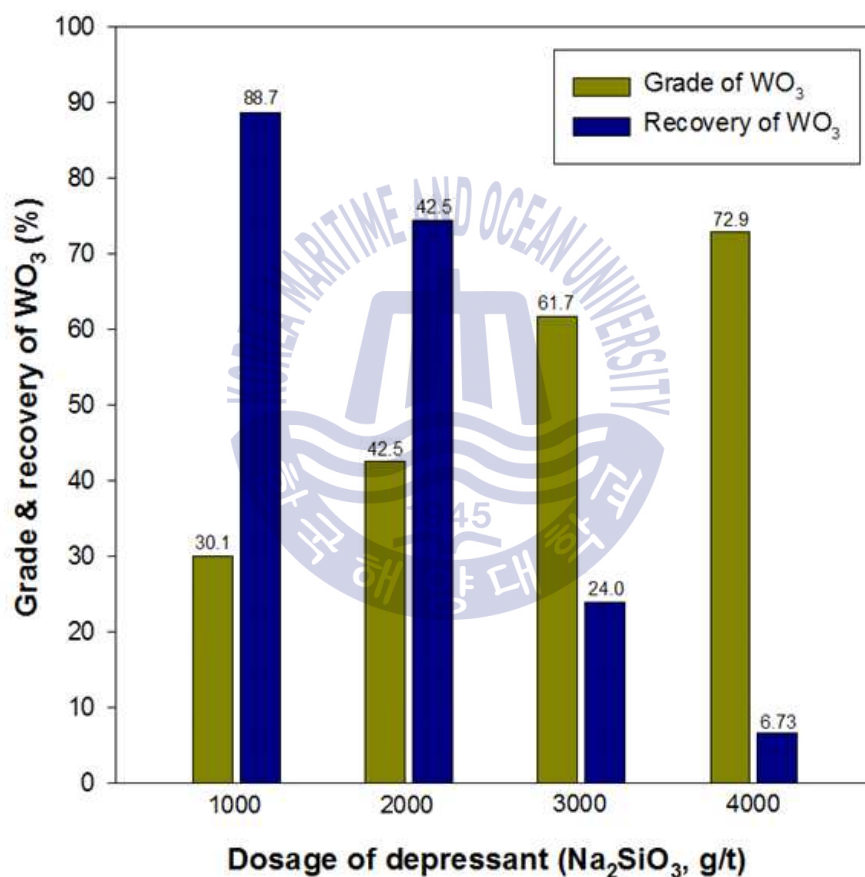


Fig. 17 Effect of dosage of sodium silicate at fixed sodium carbonate 300g/t

4.2.2 pH조절제의 첨가량의 영향

회수율 향상을 도모하기 위하여 다음으로 생각해 볼 수 있는 변수는 pH조절제로 사용된 탄산나트륨(Sodium carbonate, Na_2CO_3)의 첨가량이다. 앞서 4.2.1의 결과를 바탕으로 억제제인 규산나트륨을 과잉첨가 시킨 상태(4,000g/t)에서 탄산나트륨의 첨가량을 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량(250~1,500g/t)보다 많은 1,000, 2,000, 3,000, 4,000g/t으로 과잉첨가를 시켜 보았다.

Fig. 18은 탄산나트륨 첨가량에 따른 회중석 정광의 품위와 회수율을 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3)-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

탄산나트륨 첨가량 변화 실험 결과, 탄산나트륨이 증가함에 따라 회중석의 회수율 또한 증가하는 것을 알 수 있었으며, 회중석 정광의 품위는 1,000, 2,000, 3,000g/t까지는 79.1% WO_3 , 72.1% WO_3 , 74.6% WO_3 로 비슷한 경향을 보이다 3,000g/t을 기점으로 이보다 첨가량이 증가하면(4,000g/t) 회중석 정광의 품위가 46.2% WO_3 로 오히려 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다.

이는 탄산나트륨이 과잉첨가 되더라도 규산나트륨은 규산염 맥석 광물뿐만 아니라 Ca 이온 함유광물들까지 억제효과를 강하게 유지하는 것을 알 수 있는데, 회중석의 경우에는 탄산나트륨이 과잉 첨가되면 규산나트륨의 억제효과를 받지 않고 포수제에 의한 소수성 표면 특성을 유지하는 것으로 판단되어 회수율이 크게 상승하는 것으로 보인다. 또한 아직까지 학문적으로 명확하게 규명되지는 않았지만 탄산나트륨이 회중석을 활성화 시키고 기포의 안정성을 부여한다는 선행연구가 있다(Botelho Sousa and Machado, 2012).

따라서 Fig. 18에서 나타난 바와 같이 탄산나트륨 3,000g/t, 규산나트륨 4,000g/t의 조건에서 품위와 회수율이 각각 74.6% WO_3 , 73%의 회중석 최종 정광을 회수 하였다.

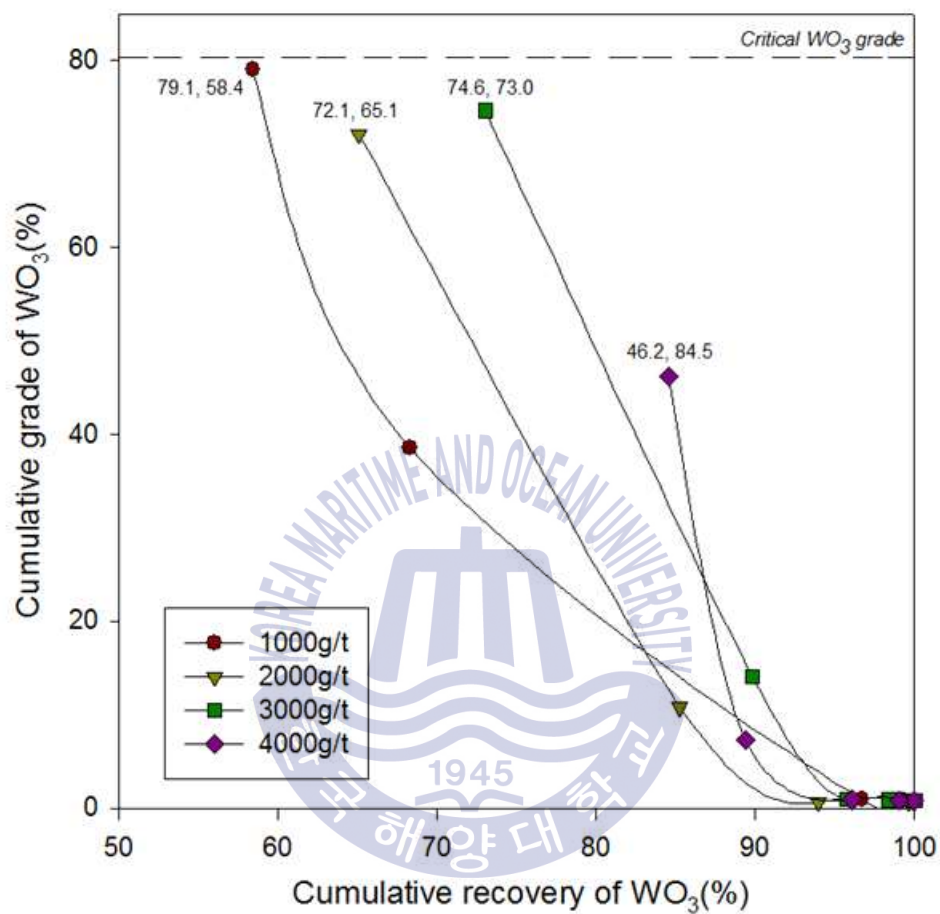


Fig. 18 Effect of dosage of sodium carbonate at fixed sodium silicate 4,000g/t

4.2.3 억제제, pH조절제의 적정첨가량 확인

억제제와 pH조절제의 적정첨가량을 확인하기 위하여 4.2.2의 결과를 바탕으로 pH조절제로 사용된 탄산나트륨의 과잉 첨가 조건(3,000g/t)에서 억제제인 규산나트륨의 첨가량 변화에 따른 회중석 정광의 품위와 회수율을 확인하였다.

Fig. 19는 탄산나트륨의 과잉 첨가 조건에서 규산나트륨 첨가량의 변화가 회중석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험결과는 나타낸 것이다. 탄산나트륨을 3,000g/t으로 과잉첨가 시킨 상태에서 규산나트륨의 첨가량을 1,000, 2,000, 3,000, 4,000g/t 그리고 5,000g/t으로 과잉첨가를 시켜 보았다.

실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3)-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

실험결과, 규산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 회중석 회수율은 점점 감소하는 경향을 보이다 4,000g/t을 기점으로, 이보다 첨가량이 증가하면 더 이상의 뚜렷한 회수율 감소가 없음을 알 수 있었으며, 회중석 정광의 품위는 규산나트륨이 증가함에 따라 품위 또한 증가하는 경향을 보이다 4,000g/t을 기점으로 이보다 첨가량이 증가하면 미미하게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 회중석 품위와 회수율을 고려하여 탄산나트륨 3,000g/t, 규산나트륨 4,000g/t이 최적조건임을 알 수 있다.

따라서 Fig. 19에서 나타난 바와 같이 회중석 품위와 회수율이 각각 74.6% WO_3 , 73%로 탄산나트륨 3,000g/t, 규산나트륨 4,000g/t이 본 연구의 시료를 대상으로 실시한 회중석 부유선별의 적정첨가량으로 판단하였으며, 억제제와 pH조절제의 과잉첨가 조건에서 억제제로 사용된 규산나트륨(Sodium silicate, Na_2SiO_3)은 회중석 정광의 품위 향상에, pH조절제로 사용된 탄산나트륨(Sodium carbonate, Na_2CO_3)은 회중석 정광의 회수율 향상에 중요한 변수로 작용한다는 것을 알 수 있다.

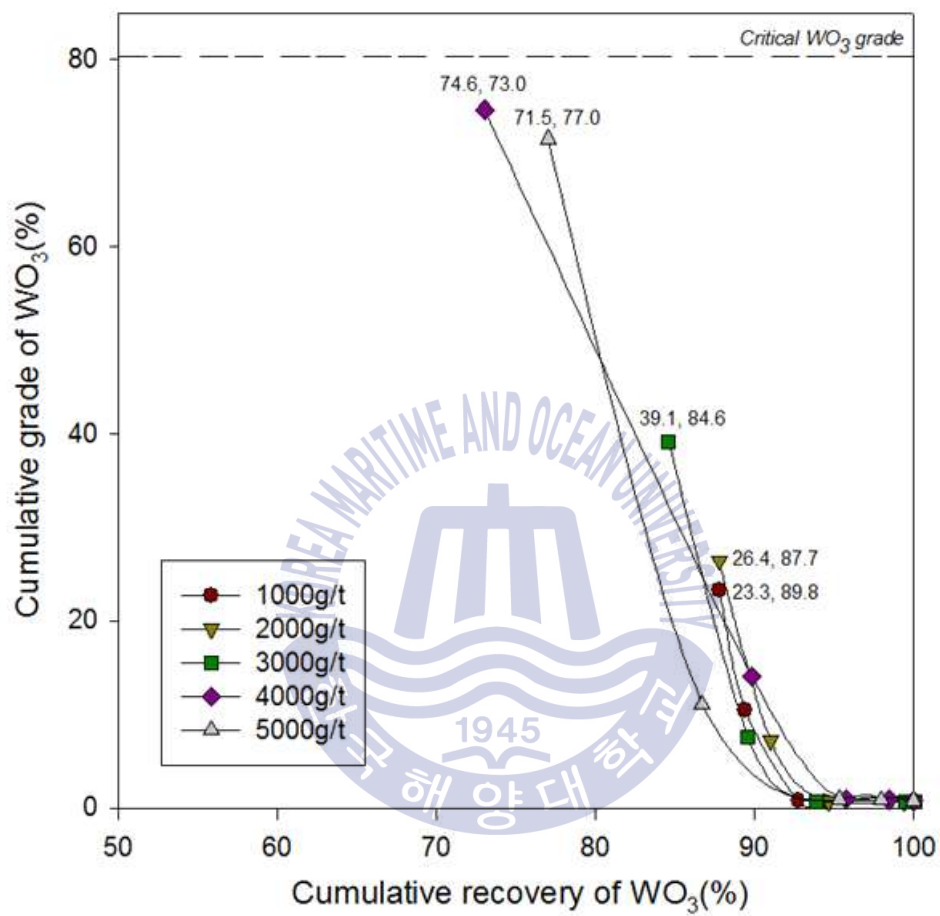


Fig. 19 Effect of dosage of sodium silicate at fixed sodium carbonate 3,000g/t

4.3 과잉첨가량 조건에서의 기초 실험

앞서 본 연구결과를 바탕으로 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 3,000g/t)과 규산나트륨(Na_2SiO_3 , 4,000g/t)의 과잉첨가 조건에서 시약첨가 순서, pH조절제, 포수제 및 기포제의 종류, 포수제 첨가량, 광액의 농도 및 시료의 입자크기 등 부유선별에 영향을 미치는 변수들에 대한 기초 실험을 수행하였다.

4.3.1 시약 첨가 순서의 영향

a. 과잉첨가 조건

Fig. 20는 과잉첨가 조건에서 시약 첨가 순서 변화에 따른 회중석 부유선별 특성을 관찰하기 위한 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 실험을 진행하였다. 시약 첨가량은 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t, 억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t, 포수제(Oleic acid) 150g/t, 기포제(Lankropol K-8300) 25g/t를 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. Fig. 21과 같이, 시약 반응 시간은 (A)의 경우, pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였으며, (B)의 경우, 억제제와 pH조절제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

시약 첨가 순서 변화 실험결과 (A)의 경우, pH조절제-억제제-포수제-기포제의 순서로 첨가한 경우로 본 연구에서 실시한 과잉첨가에 따른 공정이며, 가장 높은 부선효과를 보이고 있다. 반면, (B)의 경우 탄산나트륨 보다 규산나트륨을 먼저 넣은 경우, 즉 억제제-pH조절제-포수제-기포제의 순서로 첨가한 경우로 회중석 정광의 품위와 회수율이 각각 0.83% WO_3 , 1.58%로 매우 저조한 것을 알 수 있다. 이는 과잉 첨가된 규산나트륨(Na_2SiO_3)이 광액 중 발생시킨 HSiO_3^- 이온의 과잉 생성 영향으로 광물들의 표면에 먼저 강력하게 작용하므로 2차적으로 첨가된 탄산나트륨(Na_2CO_3)의 영향을 광물들이 전혀 받지 못하는 것으로 판단된다.

b. 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건

Fig. 21은 과잉첨가 조건이 아닌 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건에서 시약첨가 순서 변화에 따른 회중석 부유선별 특성을 관찰하기 위한 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 실험을 진행하였다. 시약첨가량은 pH조절제(Na_2CO_3) 300g/t, 억제제(Na_2SiO_3) 1,000g/t, 포수제(Oleic acid) 150g/t, 기포제(Lankropol K-8300) 25g/t을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. Fig. 22과 같이, 시약 반응 시간은 (A)의 경우, pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였으며, (B)의 경우, 억제제와 pH조절제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

시약 첨가 순서 실험결과, (A)의 경우, pH조절제-억제제-포수제-기포제의 순서로 첨가한 경우로 회중석 정광의 회수율은 88.9%로 양호하게 나타났으나, 회중석 정광의 품위는 30.1% WO_3 로 저조한 것을 알 수 있다. 반면 (B)의 경우, 억제제-pH조절제-포수제-기포제의 순서로 첨가한 경우로 (A)의 경우에 비해 회중석 정광의 품위가 오히려 상승하는 결과를 확인할 수 있었으나 여전히 46% WO_3 로 저조함을 알 수 있다.

회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건에서는 pH조절제와 억제제의 첨가 순서가 변하더라도 회중석 정광 회수에는 큰 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있으나, 앞서 본 과잉첨가 조건에서는 시약 첨가 순서의 변화가 회중석 정광의 품위와 회수율 향상에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 pH조절제-억제제-포수제-기포제 순서를 최적조건을 판단하였다.

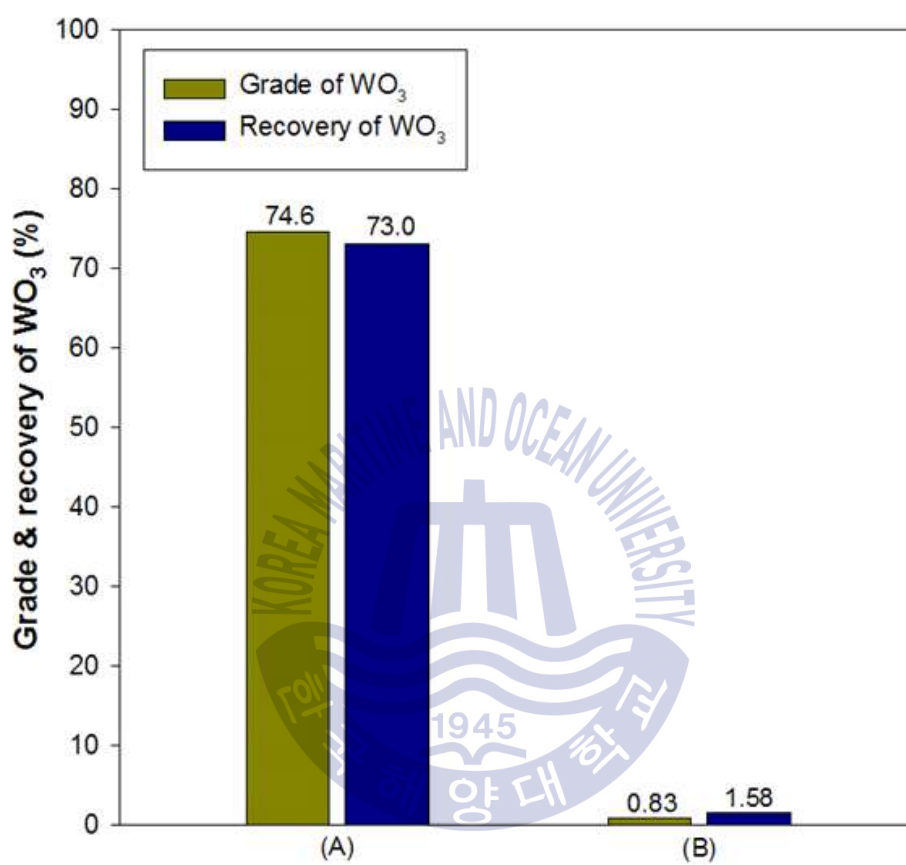


Fig. 20 Effect of adding sequence of reagents (Excess charge)
 (A) pH regulator-depressant-collector-frother
 (B) depressant-pH regulator-collector-frother

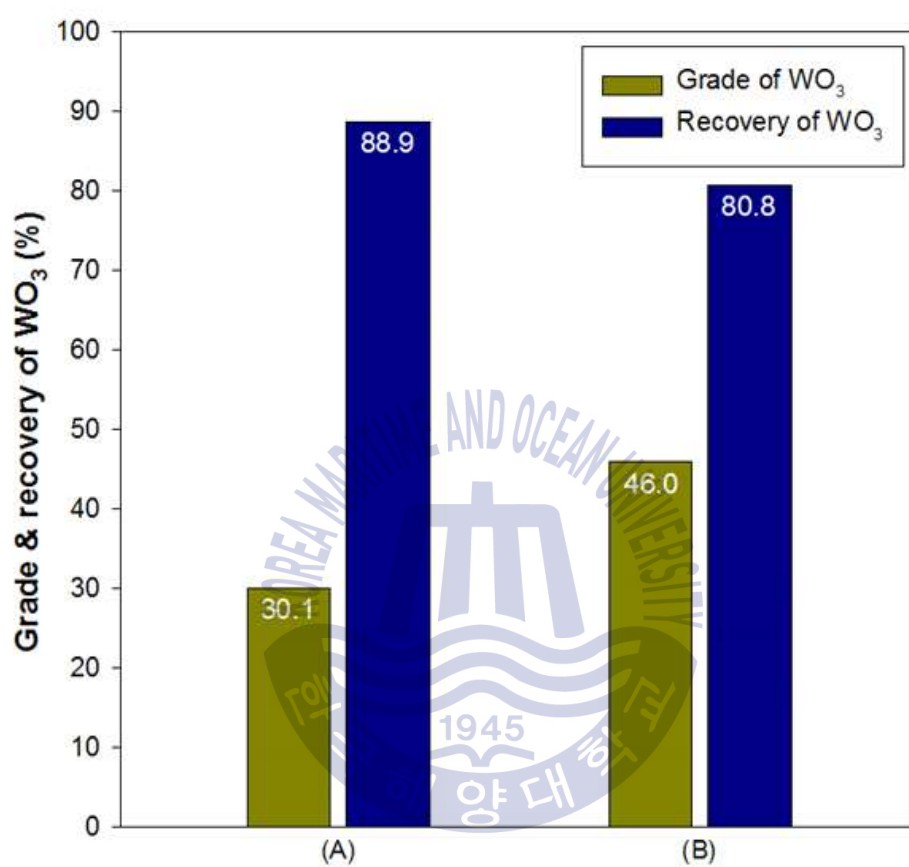


Fig. 21 Effect of adding sequence of reagents
(general dosage of scheelite-silicate mineral type)
(A) pH regulator-depressant-collector-frother
(B) depressant-pH regulator-collector-frother

4.3.2 pH조절제 종류의 영향

중석광을 부선 할 때 광액의 pH조절이 필요하며 일반적으로 pH 9.5~10.5에서 최적의 회수율을 보인다고 알려져 있다. pH조절제로는 탄산나트륨을 널리 사용한다(한국광물자원공사 2015). 또한 본 연구에서 사용된 포수제인 올레인산(Oleic acid)은 염기성 영역에서 이온화도가 크게 증가하여 많은 규산염 맥석광물과 회중석의 흡착이 활성화 된다. 따라서 중석 부유선별에 널리 사용되는 탄산나트륨을 비롯하여 대표적인 염기성 pH조절제인 NaOH, CaO 그리고 Na₂S 선택하여 과잉첨가 조건에서 회중석 부유선별에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

Fig. 22는 pH조절제류 변화에 따른 회중석 부유선별 특성을 관찰하기 위한 실험결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제 3,000g/t-억제제(Na₂SiO₃) 4,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

pH조절제류 변화 실험 결과, 가장 선별 효율이 좋은 pH조절제는 탄산나트륨(Na₂CO₃)으로 규명되었으며, 정광의 품위와 회수율이 각각 74.6%WO₃, 73%로 가장 높은 결과를 나타내었다. NaOH와 Na₂S의 경우, 정광의 품위 및 회수율이 저조한 것을 알 수 있었다. 또한 품위와 회수율이 각각 0.77WO₃%, 14.6%인 CaO의 경우는 뚜렷한 선별효율을 보여주지 못했으며, 모든 실험 산물에서 원광과 비슷한 품위를 보였다.

본 연구에서 탄산나트륨을 pH조절제로 사용하였다. 그러나 실험 결과에서 나타난 바와 같이 탄산나트륨은 pH조절제의 역할만이 아닌 탄산나트륨의 사용여부가 회중석 부유선별에 있어 중요한 변수로 작용한다는 것을 알 수 있다.

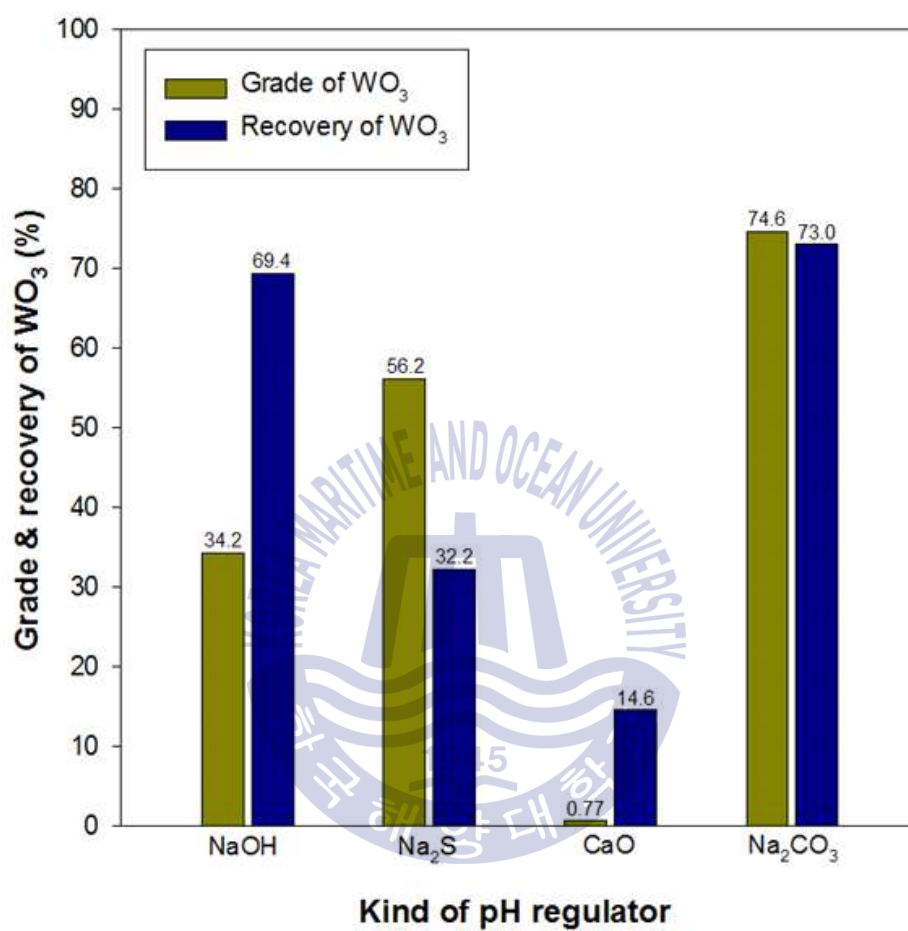


Fig. 22 Effect of kind of pH regulator

4.3.3 포수제 종류의 영향

회중석을 부유선별하기 위한 포수제로는 올레인산이나 올레인산 소다와 같은 수산형(Oxyhydrl) 포수제를 사용한다. 이에 올레인산과 올레인산 소다를 비롯하여 비교적 최근에 개발된 CYTEC사의 AERO 726과 CLARIANT사의 FS-2와 같이 수산형 포수제 4가지를 선택하여 과잉첨가 조건에서 회중석 부유선별에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

Fig. 23은 포수제류 변화에 따른 회중석 부유선별 특성을 관찰하기 위한 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

포수제류 변화 실험 결과, 가장 선별 효율이 좋은 포수제는 올레인산(Oleic acid)으로 규명되었으며, 정광의 품위와 회수율이 각각 74.6% WO_3 , 73%로 가장 높은 결과를 나타내었다. 올레인산 다음으로 회중석 부유선별에 많이 사용되는 올레인산 소다의 경우, 실험 결과와 같이 정광의 품위와 회수율이 각각 78.5% WO_3 , 45.1%로 품위는 양호하나 회수율 향상에 한계가 있다는 것을 알 수 있다. 또한 비교적 최근에 개발된 CYTEC사 AERO 726과 CLARIANT사의 FS-2의 경우, AERO 726은 정광의 품위 회수율이 각각 57.3% WO_3 , 66.2%로 비교적 양호한 품위와 회수율을 보였지만 올레인산에 비해 낮은 선별효율을 보였으며 FS-2는 정광의 품위와 회수율이 각각 24.4% WO_3 , 76%로 회수율은 양호하나 품위가 저조한 것을 알 수 있다.

따라서, Fig. 23에서 나타난 바와 같이 올레인산을 최적 포수제로 선정하였다.

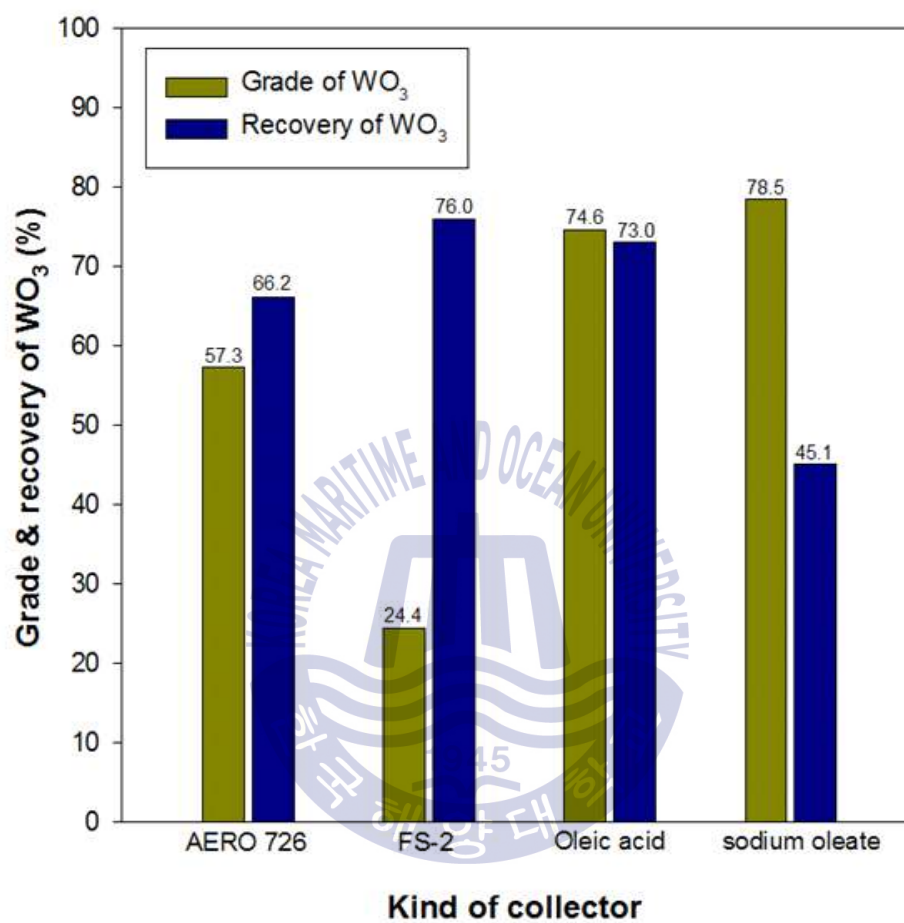


Fig. 23 Effect of kind of collector

2.3.4 포수제 첨가량의 영향

Fig. 24는 포수제(Oleic acid) 첨가량이 회중석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제(Oleic acid)-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

포수제의 첨가량을 100~250g/t까지 변화시켜 보았는데, 포수제의 첨가량이 증가하면 회수율이 또한 증가하는 경향으로 250g/t을 첨가하였을 시에 82.4%까지 높일 수 있었으나, 품위는 계속 낮아져 48.5% WO_3 까지 낮아짐을 알 수 있었다.

회수율의 경우, 포수제 첨가량이 증가하면 입자들의 표면 소수성을 높여 기포와의 부착 가능성과 기포 안정성을 높여 회수율이 증가하는 것으로 판단된다. 품위의 경우, 일반적으로 포수제의 첨가량이 적으면 광물의 입자 전체 표면에 완전히 흡착되지 않고 일부만 흡착되어 품위가 낮아진다고 알려져 있다. 그러나 포수제 양이 적은 경우에도 광물 표면의 0.5%만 포수제 피막이 입혀 있으면 양호한 부유풀성을 가진다. 그러다 포수제 첨가량이 많아지면 광물입자 표면에 과포화로 흡착되어 광액 내에서 포수제의 비극성기의 비율을 감소시키기 때문에 입자들은 소수성이 약화되어 오히려 품위가 낮아지는 경향을 보인다.(Smit and Bhasina, 1985).

따라서 Fig 24에서 나타난 바와 같이 정광의 품위(74.6% WO_3)와 회수율(73%)을 고려하여 포수제 첨가량 150g/t을 최적조건으로 판단하였다.

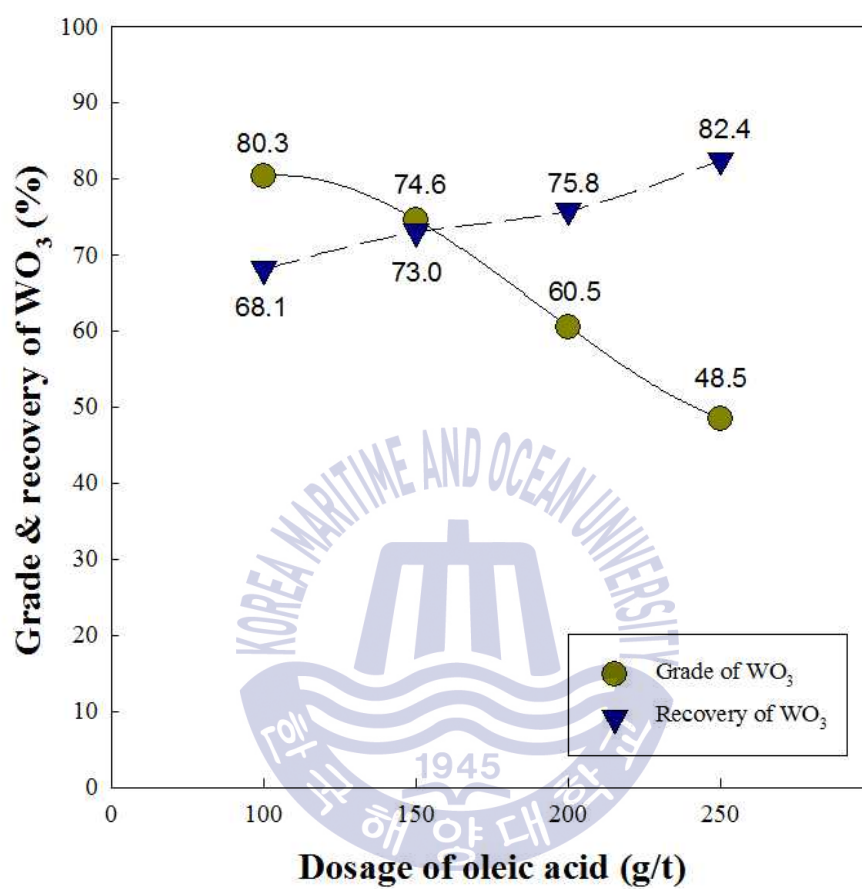


Fig. 24 Effect of dosage of collector

2.3.5 기포제 종류의 영향

기포제는 pH의 감도에 따라 산성, 염기성, 중성으로 분류할 수 있으며, 같은 분류로 나뉘더라도 기포제가 지닌 특성에 따라 그 능력이 달라진다 (Khoshdast and Sam, 2011). 본 연구에 사용된 기포제는 Akzonobel 사의 제품인 Lankropol K-8300으로 중성 기포제에 속한다. Lankropol K-8300 이외에 중성기포제로는 Pine oil, AF 65(Aerofroth 65), MIBC(Methyl isobutyl carbinol)등이 있다. 이에 중성 기포제 4종을 선택하여 회중석 부유선별에 효율에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

Fig. 25는 기포제류 변화에 따른 회중석 부유선별 특성을 관찰하기 위한 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

실험결과, Lankropol K-8300의 경우, 정광의 품위와 회수율은 각각 74.6% WO_3 , 73%로 가장 효과적인 기포제임을 확인하였다. Pine oil과 MIBC의 경우, Lankropol K-8300과 비교해 품위 및 회수율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있으나 비교적 양호한 선별효율을 보인다.

반면 AF 65의 경우, 회수율은 82.1%로 가장 높게 나타났으나, 회중석 정광의 품위가 35.5% WO_3 로 선별효율이 가장 저조하다는 것을 알 수 있다. 이는 4가지의 기포제 중 다른 기포제들에 비해 포수작용 능력을 가지고 있는 AF 65의 강한 표면 활성화 기능으로 회중석을 비롯하여 친수성 광물들까지 포집하여 정광으로 회수되기 때문인 것으로 판단된다.

따라서, Fig. 25에서 나타난 바와 같이 Lankropol K-8300을 최적 기포제로 선정하였다.

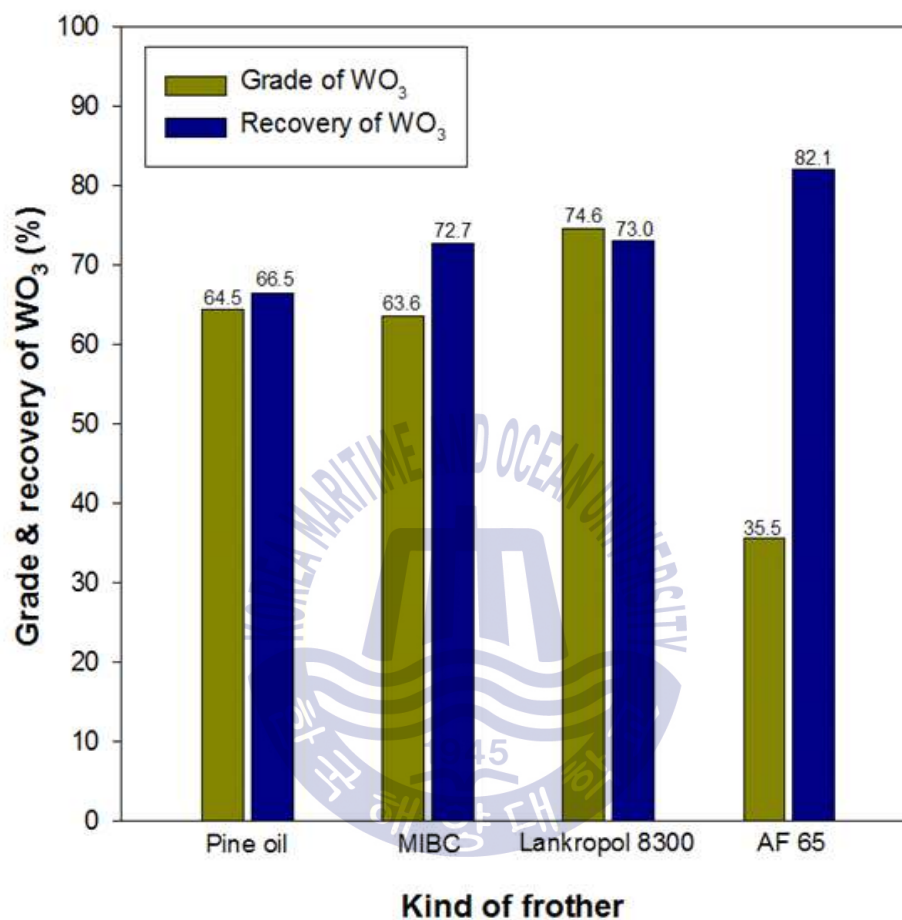


Fig. 25 Effect of kind of frother

4.3.6 광액농도의 영향

광액의 농도는 광석의 처리량, 부유선별 시간 등, 부유선별효율에 큰 영향을 준다. 이에 본 연구에서는 광액의 농도를 변화하여 정광의 품위와 회수율을 비교해 효과적인 선별효율을 확인하였다.

Fig. 26은 광액 농도가 회중석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 입자크기 -200mesh, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

광액농도를 15%solid에서 45%solid까지 변화하여 각각 실험한 결과, 광액농도가 증가할수록 회중석 정광의 품위는 비슷한 경향을 보이다가 35%solid를 기점으로 이보다 광액농도가 더 높아지면 회중석 정광의 품위가 감소하는 경향을 보인다. 반면 회중석 정광의 회수율은 광액농도가 증가할수록 차츰 증가하는 경향을 보인다. 이는 광액농도 35%solid 이상으로 증가하면 맥석광물과 회중석 입자 간의 자유공간이 충분하지 않아 포수제의 선택성이 낮아져 회중석뿐만 아니라 맥석광물까지 포집하기 때문에 품위는 낮아지며 회수율은 증가하는 것으로 판단된다.

광액농도 15%solid에서 품위는 78.4% WO_3 로 가장 높으나, 회수율이 42.2%로 가장 낮으며, 광액농도 25%solid와 35%solid의 품위는 각각 73.3% WO_3 , 74.6% WO_3 로 비슷한 경향을 보이나 회수율은 35%solid에서 73%로, 25%solid 조건에서 53.1%보다 더 높게 나타났다. 광액농도 45%solid의 경우, 35%solid에 비해 뚜렷한 회수율 증가 없이 품위만 감소하는 것을 알 수 있다.

따라서 Fig. 26에서 타나난 바와 같이 본 연구에서는 품위와 회수율을 고려하여 광액농도 35%solid를 최적조건으로 판단하였다.

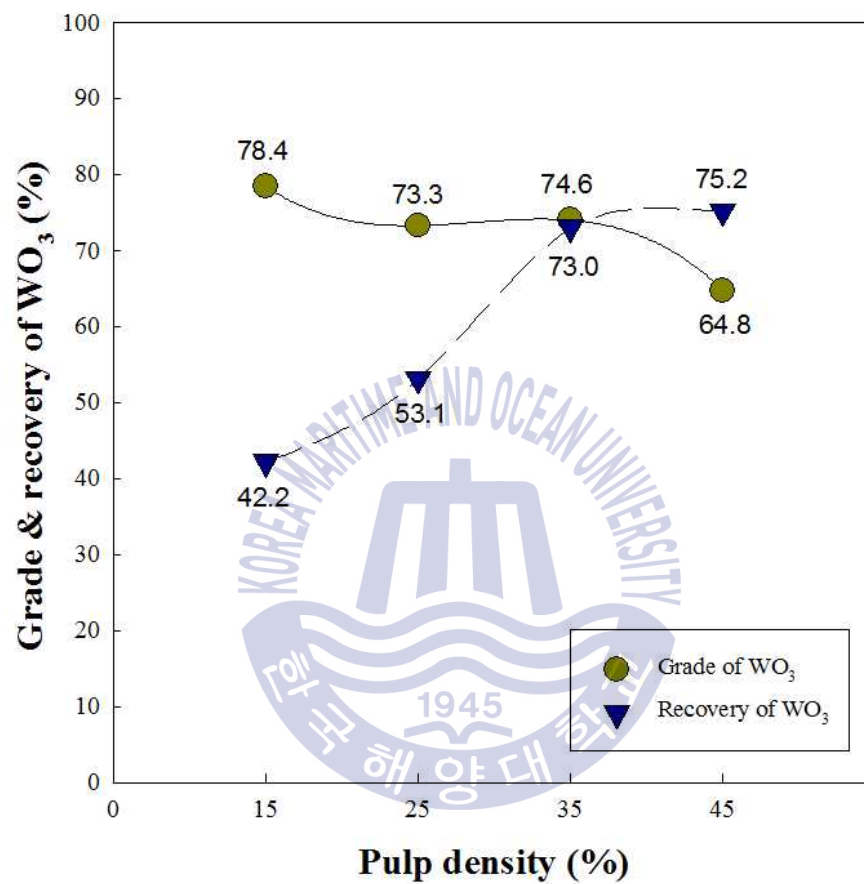


Fig. 26 Effect of pulp density

4.3.7 시료의 입자크기 영향

부유선별 시 부유되는 광물 입자는 기포에 부착되어 부유하게 된다. 기포에 부착된 광물의 입자는 단체분리가 이루어지고 중력과 기포의 부력이 역학적으로 문제가 되지 않는 범위에서 광물입자의 크기가 적절하게 조절되어야 한다. 광물의 입자크기는 기포의 부력을 너무 약화시키지 않을 정도의 최대 크기로부터 부유에 적합한 최소 한계가 있어야 한다. 최대 $500\mu m$ 정도의 광물 입자까지 부유할 수 있으나 일반적으로 $100\sim 10\mu m$ 정도가 가장 좋은 조건으로 알려져 있다. 따라서 일반적으로 부유선별에서 처리하는 입자크기는 일반적으로 -65mesh에서 +325mesh 내에서 이루어지게 된다(Trahar, 1976; 이강문, 1995).

Fig. 27은 시료의 입자크기가 회중석 부유선별에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 광액농도 35%solid, 교반속도 1,500rpm에서 pH조절제(Na_2CO_3) 3,000g/t-억제제(Na_2SiO_3) 4,000g/t-포수제(Oleic acid) 150g/t-기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 순으로 시약을 첨가하였으며, 마지막 정선 과정에서는 교반속도를 1,200rpm으로 낮추어 실험을 수행하였다. 시약의 반응시간은 pH조절제와 억제제를 순서대로 첨가하여 10분, 포수제 1분, 기포제 1분을 부여하였다.

원광시료를 -65mesh, -100mesh, -200mesh, -325mesh 입도를 각각 분쇄하여 실험한 결과, 입자크기가 미립일수록 품위변화는 미미하지만 회수율은 -200mesh를 기점으로 증가하다가 이보다 입자가 작아지면 감소하는 것을 알 수 있다.

입도의 변화에 따라 품위의 차이가 미미한 이유는 포수제로 사용한 올레인산에 의해 단체분리가 잘 된 회중석은 모두 포집하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 회수율의 경우 -200mesh를 기점으로 증가하다가 감소하는 이유는 -65mesh, -100mesh의 경우 회중석의 입도가 비교적 굵어 일부가 부유되지 못하고, -200mesh에서는 굵은 입자들 까지 단체분리가 이루어지므로 회수율이 증가한 것으로 판단된다. 반면 -325mesh의 경우, 기포에 부착하기 어려운 미립의 회중석이 많아 회수율이 감소하는 경향을 보이고 있다.

따라서 Fig. 27에 나타난 바와 같이 정광의 품위와 회수율이 각각 74.6% WO_3 ,

73%로 가장 높은 선별효율을 보인 -200mesh를 최적조건으로 판단하였다.

Fig. 28은 원광을 -65mesh, -100mesh, -200mesh, -325mesh로 분쇄한 산물의 입도분석결과를 나타낸 것이다. 평균입도(d50)는 각각 $77.739\mu m$, $68.549\mu m$, $31.479\mu m$ 그리고 $22.929\mu m$ 로 분석 되었다. -65mesh, -100mesh, -200mesh, -325mesh의 경우 체(sieve)의 규격 크기에 따르면 각각 $210\mu m$, $150\mu m$, $75\mu m$, $45\mu m$ 의 크기로, 실험에 사용된 시료의 평균입도는 체의 규격보다 작은 것을 알 수 있다.

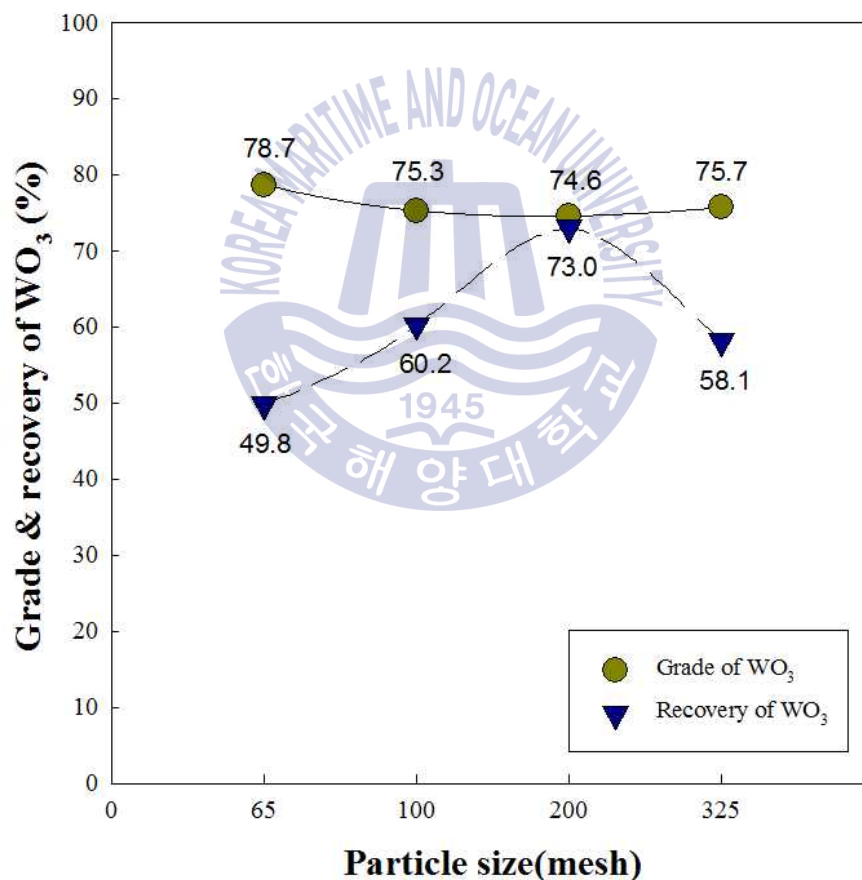


Fig. 27 Effect of particle size of ground sample

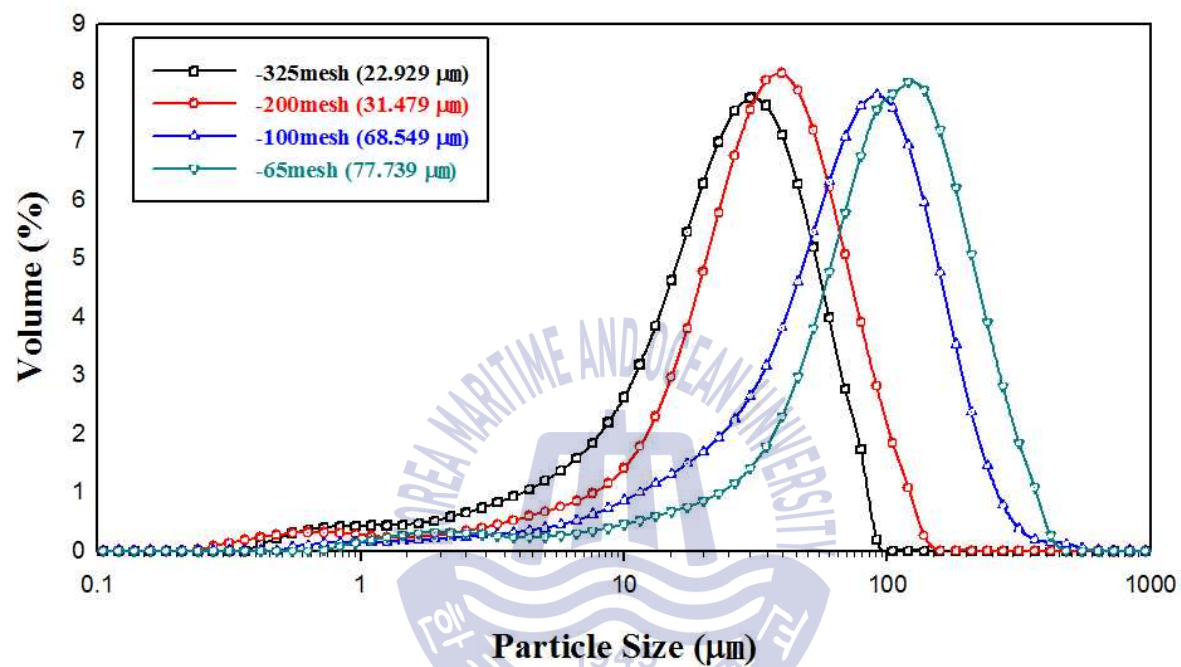


Fig. 28 Particle size analysis of each ground product

4.4 실험산물 사진 및 분석

a. 산물사진

Fig. 29는 본 연구의 공정인 회중석 부유선별 실험에서 회수한 산물들에 대한 사진을 각각 나타낸 것이다. 광미에서 정광으로 갈수록 색이 점점 밝아지는 경향을 보이고 있다. 광미의 경우 석영, 장석 운모와 같은 규산염광물들이 혼재되어 있어 비교적 짙은 색을 띄고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 정선 부선이 진행 될수록 흑운모, 녹니석 등과 같은 유색광물이 제거가 되고, 회중석이 농축이 되면서 최종정광은 밝은 회색을 띄는 것을 알 수 있다. 육안으로 보았을 때 흰색에 더 가까운 편이다.

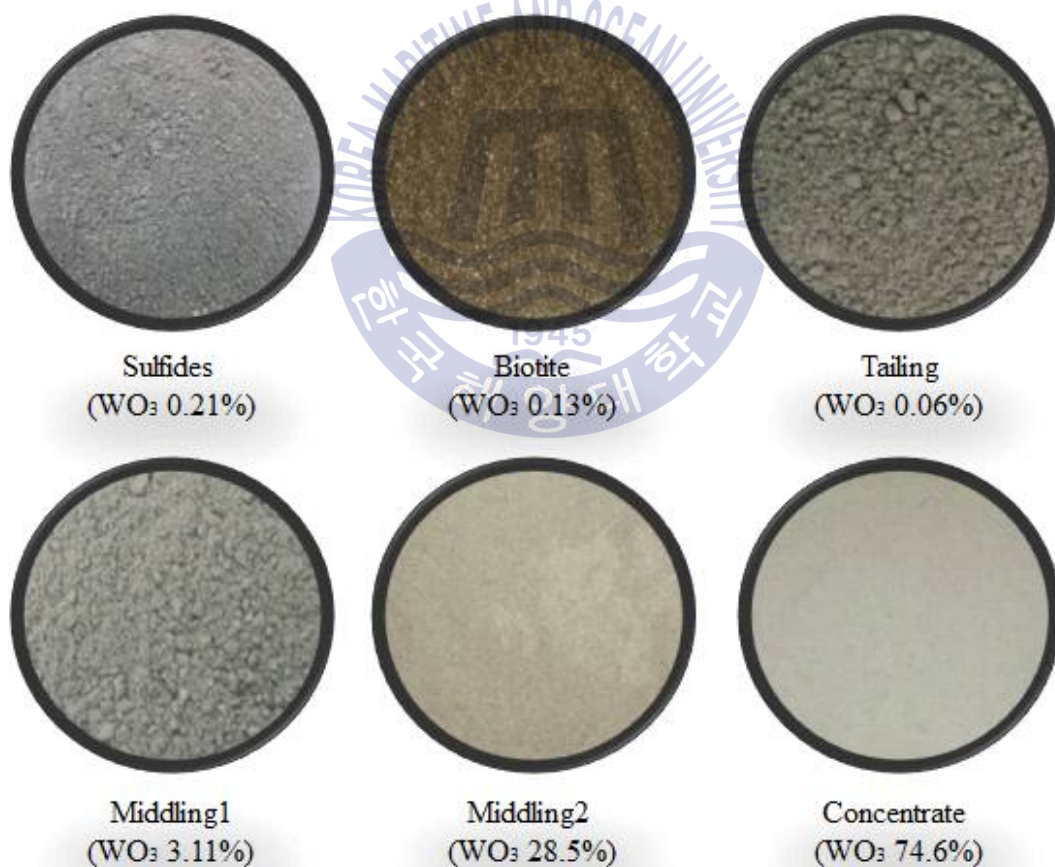


Fig. 29 Photo of products recovered from each flotation stage

b. XRD 분석

실험산물들의 색변화를 통해서 부선흡율을 확인할 수 있지만, 산물별 광물학적 특성을 통해서도 그 효율을 예측할 수 있다. 이에 실험산물에 대한 XRD 정성 및 정량 분석으로 실시하였다.

Fig. 30은 본 연구의 공정인 회중석 부유선별 실험에서 회수한 산물 중 광미, 중광1, 최종 정광의 XRD 정성 분석결과를 나타낸 것이며, Table 14는 XRD 정량 분석결과를 나타낸 것이다. 광미의 경우 규산염 광물의 피크만 나타나며, 그 중 조장석이 가장 높은 비율을 차지하고 있었다. 반면, 회중석의 피크는 나타나지 않아 회중석의 선별효율이 좋은 것을 알 수 있다. 중광1의 경우는 회중석의 피크가 미미하게 나타나며, 여전히 많은 규산염 맥석광물들의 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 광미에서는 관찰할 수 없었던 Ca 이온 함유광물인 인회석(Apatite)의 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었으며, XRD 정량 분석결과를 통해서 광미보다 조장석, 흑운모의 비율이 감소된 것을 확인할 수 있다.

최종 회중석 정광의 경우, 원광에 많이 존재하던 규산염 맥석광물인 조장석, 석영, 녹니석 등의 피크는 사라진 것으로 보아 규산염광물들의 억제 및 제거가 효과적으로 이루어졌다고 판단된다. 비록 소량이지만 원광의 XRD 분석에서는 확인할 수 없었던 Ca 이온 함유광물인 인회석, 형석이 최종정광에 존재함을 확인할 수 있었으며, 이는 포수제로 사용된 올레인산에 의해 이온화 된 유기산염 음이온($C_{17}H_{33}COO^-$)이 금속이온(Ca^{2+})에 흡착되어 불용성 금속염을 형성한 후, 광물표면을 소수성으로 만들기 때문에 회중석과 함께 회수된 것으로 판단된다. 이것은 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건에서의 회중석 정광에 비해 과잉첨가를 통한 회중석 정광은 석영을 비롯하여 방해석이 관찰되지 않았으며, XRD 정량 분석 결과 회중석 85.3%, 인회석 9.6%, 형석 5.1%로 Ca 이온 함유광물의 함량이 낮은 것을 알 수 있다.

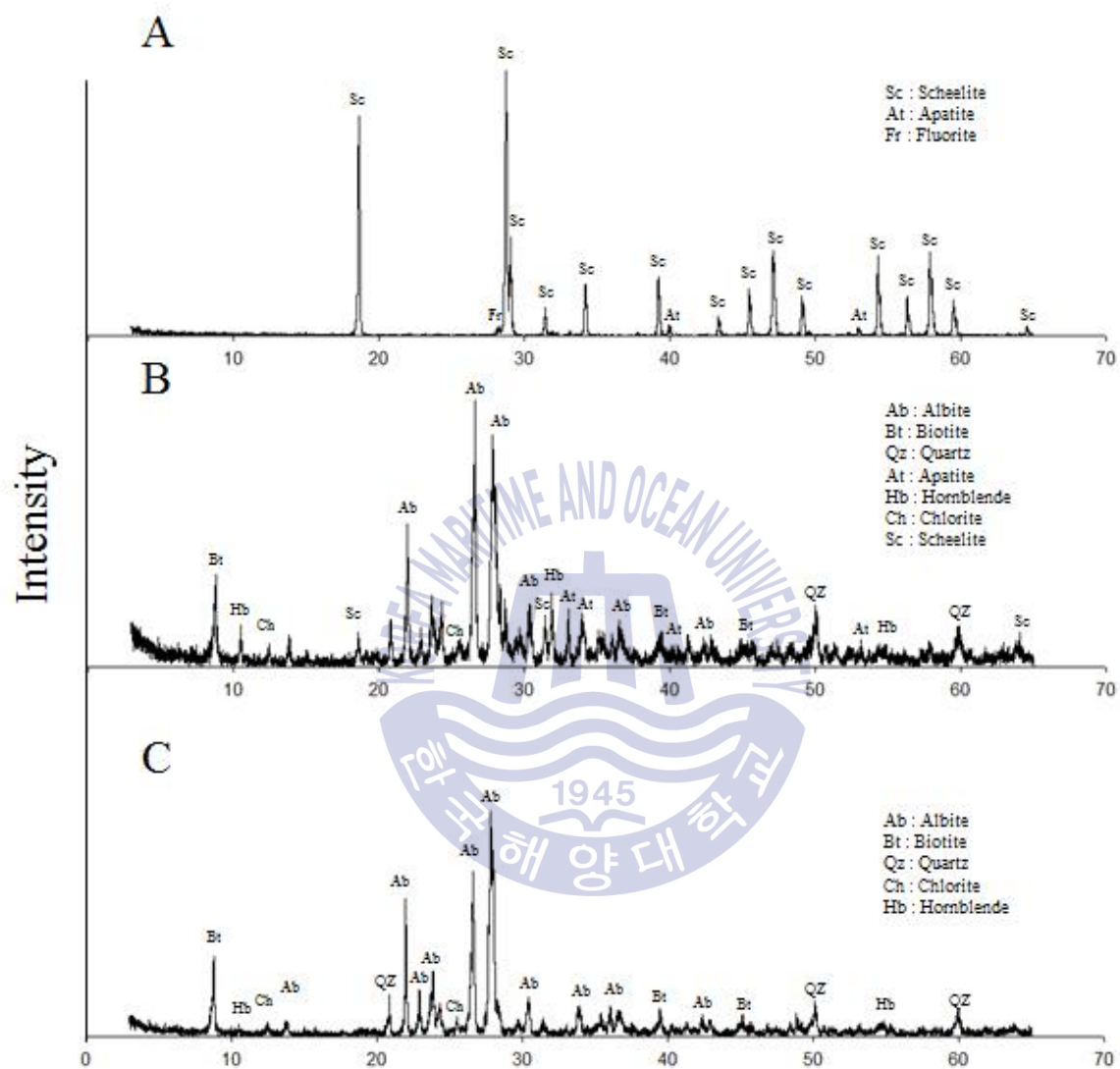


Fig. 30 XRD analysis of products (A) final scheelite concentrate, (B) middling1, (C) tailing

Table 14 XRD quantitative analysis of products (A) final scheelite concentrate, (B) middling1, (C) tailing

(A) Chemical composition(%)				
Scheelite	Apatite		Fluorite	
85.3	9.6		5.1	

(B) Chemical composition(%)			
Albite	Biotite	Quartz	Apatite
58.4	13.4	11.6	6.4
Hornblende	Chlorite	Scheelite	-
5.8	2.8	1.6	-

(C) Chemical composition(%)				
Albite	Biotite	Quartz	Chlorite	Hornblende
69.0	14.9	11.7	2.2	2.2

4.5 실험산물 별 구성광물 분포

Fig. 31은 실험산물 별 구성광물들의 분포특성을 해석하기 위하여 광물감정을 통해 실험과정에서 회수된 각 산물의 광물분포 특성을 나타낸 것이다.

X축은 회중석 부유선별에서 회수된 산물들로 회중석 최종 정광(Concentrate), 중광2(Middling2), 중광1(Middling1), 광미(Tailing), 파·분쇄과정에서 회수한 흑운모(Biotite) 그리고 황화물 부유선별을 통해 제거한 황화물(Sulfides)을 나타내었고, Y축은 각 실험산물들의 광물감정 결과 확인된 12종의 광종을 나타내었다. Z축은 각 산물에 분포하는 광종들의 구성 비율을 백분율로 나타낸 것이다.

황화물의 경우, 황화물 부유선별을 통해 자황철석(Pyrrhotite), 황철석(Pyrite), 황동광(Chalcopyrite)이 제거되어 분포비율이 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었으며, 파·분쇄 과정에서 제거한 흑운모의 경우는 흑운모뿐만 아니라 석영, 조장석과 같은 규장질 광물(Felsic mineral)들이 함께 제거되는 것을 알 수 있었다. 회중석 부유선별 초기단계인 광미와 중광1에서 대부분의 맥석광물들의 억제 행이 진행되어 석영, 조장석과 같은 규장질 광물을 비롯하여 고철질 광물(Mafic mineral)인 각섬석, 2차 변질광물(Secondary mineral)인 녹니석의 분포비율이 높게 나타나고 있었다. 또한 중광2에서는 Ca 이온 함유광물인 인회석(Apatite), 방해석(Calcite)의 분포비율이 높은 것을 확인하였다. 흑운모의 경우는 광미, 중광1, 중광2에 걸쳐 전반적으로 분포함을 알 수 있는데, 이는 운모의 결정구조 특성에 의해 지속적인 억제 영향을 받는 것으로 판단된다. 일부 소량이지만 인회석, 형석(Fluorite)의 경우, 올레인산의 적극적으로 흡착되어 회중석과 함께 최종 정광에까지 농축되고 있음을 확인할 수 있었다.

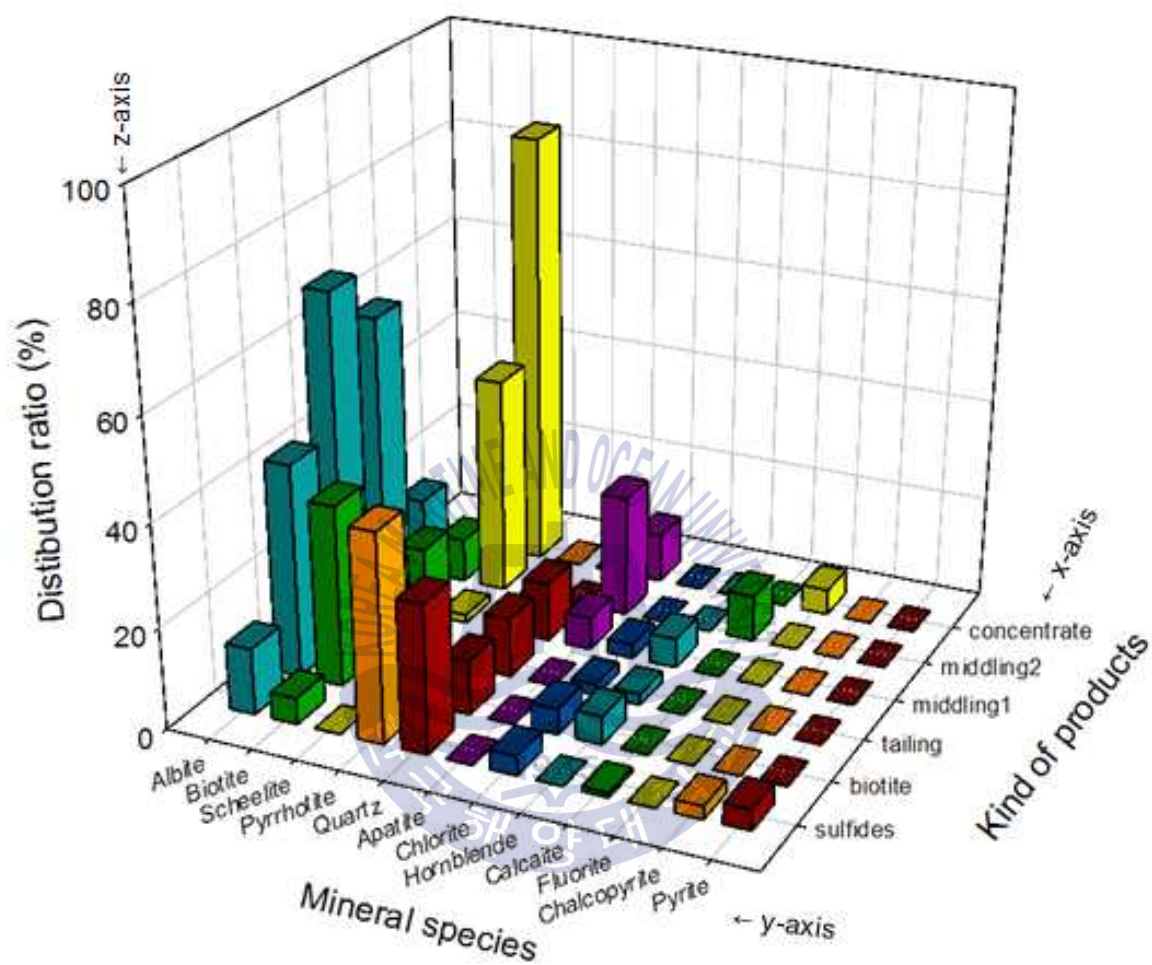


Fig. 31 Distribution of mineral species in each product obtained by flotation

제 5 장 결 론

본 연구에서는 경북 울진 중석광을 대상으로 회중석-규산염 계통 광물에 대표적으로 사용되는 pH조절제인 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 억제제인 규산나트륨(Na_2SiO_3)의 과잉첨가를 통하여 회중석의 선별효율 향상을 위한 부유선별 특성에 관한 연구를 수행하였다. 또한 탄산나트륨과 규산나트륨의 과잉첨가 조건에서 시약첨가 순서, 포수제 및 기포제의 종류, 광액의 농도 및 시료의 입자크기 등과 같은 조건변화 실험을 통해 가장 효율적인 조건을 선정하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 본 실험에 사용한 원광석의 중석 품위는 약 $0.75\%\text{WO}_3$ 정도이며, 주로 규산(SiO_2) 성분이 높고 그밖에 알루미나(Al_2O_3), 철(Fe_2O_3), 칼슘(CaO) 및 인(P_2O_5) 성분이 수반된다. 광물감정 결과, 중석의 광석광물은 회중석(CaWO_4)이었으며, 주요 맥석광물은 석영, 조장석, 흑운모, 녹니석과 같은 규산염광물로 구성되어 있었다. 또한 원광 XRD분석에서는 확인이 되지 않았으나, 회수된 중석 농축산물의 XRD 분석결과를 통해 회중석과 물리화학적 표면 특성이 같은 방해석, 인회석, 형석과 같은 Ca 이온 함유광물이 원광에 혼재되어 있는 것으로 확인되었다.

2) 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건인 탄산나트륨 300g/t, 규산나트륨 1,000g/t을 적용한 결과, 회중석과 물리화학적 표면 특성이 같은 Ca 이온 함유광물이 정광에 수반되어 품위와 회수율이 각각 약 $30.1\%\text{WO}_3$, 88.7% 정도로 품위향상에 한계가 있음을 확인하였다.

3) pH조절제인 탄산나트륨과 억제제인 규산나트륨의 과잉첨가를 통하여 탄산나트륨(Na_2CO_3) 3,000g/t, 규산나트륨(Na_2SiO_3) 4,000g/t, 포수제(Oleic acid) 150g/t,

기포제(Lankropol K-8300) 25g/t 조건에서 회중석 정광의 품위와 회수율이 각각 약 74.6%WO₃, 73%정도인 정광을 회수 하였다.

4) 시약 첨가 순서 변화 실험 결과, 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 시약 첨가량 조건에서는 pH조절제와 억제제의 첨가 순서가 변하더라도 회중석 정광 회수에 영향을 미치지 못하는 것을 확인할 수 있었으나, 과잉첨가 조건에서는 시약첨가 순서의 변화가 선별효율에 중요한 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

5) 과잉첨가 조건에서의 기초실험을 종합해 보면, pH조절제로는 탄산나트륨(Na₂CO₃), 포수제로는 올레인산(Oleic acid), 기포제로는 Akzonobel 사의 제품인 Lankropol K-8300이 가장 좋은 선별효율을 보였다. 또한 올레인산을 이용한 포수제 첨가량 변화 실험에서는 150g/t이 최적조건이며, 광액농도는 35%solid, 시료의 입자크기는 -200mesh에서 가장 좋은 선별효율을 보였다.

6) 회수된 각 실험산물의 XRD 분석결과, 회중석-규산염 계통 광물의 일반적인 첨가량 조건에서의 회중석 정광에 비해 탄산나트륨과 규산나트륨의 과잉첨가조건에서의 회중석 정광은 석영을 비롯하여 방해석이 관찰되지 않았으며, XRD 정량 분석 결과, 회중석 85.3%, 인회석 9.6%, 형석 5.1%로 Ca 이온 함유광물의 함량이 낮은 것을 알 수 있다. 나머지 중광1, 광미에서 회중석의 피크는 나타나지 않았으며, 최종 정광에는 Ca 함유광물인 인회석, 형석이 농축되어 있음을 확인할 수 있었다.

7) 각 실험 산물들에 대한 구성광물들의 분포특성을 XRD 정성분석 및 정량분석으로 규명한 결과, Fe 이온 함유광물들은 황화물 부유선별을 통해 제거되며, 맥석광물의 대부분은 회중석 부유선별 초기단계인 광미, 중광1에서 분포비율이 높게 나타났다. 중광2는 인회석, 방해석과 같은 Ca 이온 함유광물이 농축되는 것을 확인하였다. 백운모의 경우, 전반적인 산물에 분포하는 경향을 보였다. 또한 인회석, 형석의 경우, 회중석과 함께 최종 회중석 정광에 농축되어 나타났다.

8) 본 연구에서 억제제로 사용된 규산나트륨의 과잉첨가에 따른 단점으로는 부유선별 공정 후, 회수된 산물의 침전 및 여과가 어렵다는 것과 부유선별 과정에서 부선기 내부 벽에 미립자들이 부착되어 원활한 부유선별을 방해하는 고화 현상 등을 들 수 있다. 추후 이러한 문제점이 보완된다면, 앞으로 Ca 이온 함유광물들로부터 회중석의 선택적 회수가 가능한 부유선별법으로 제시 할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 회중석 부유선별 과정에서 배출되는 광미(Tailing) 및 중광산물(Middling)을 대상으로 청소부선(Scavenging)을 실시하면 최종 회중석의 정광 회수율은 더욱 향상될 것으로 판단된다.



참고문헌

국립지질광물연구소, 1973. *선광수첩*.

김상배, 2003. *리튬과 운모광의 고도처리 기술개발*. 산업자원부, pp.20-76.

김형석, 채수천, 김정윤, 손정수, 김상배, 2008. 필리핀 만카얀 지역 금·은 광석의 비중선별 특성. *한국광물학회지*, 21(4), pp.383-395.

문영배, 2002. *자은 철광석으로부터 모나자이트의 회수에 관한 연구*. 석사학위논문, 강원대학교.

박준우, 2013. *화학산책*. 네이버캐스트.

손병찬, 1965. *선광공학*. 보진제, p.345.

오재현, 1993. *자원 처리*. 교육부.

이강문, 1980. *광물처리공학*. 반도출판사.

전호석, 양정일, 이은선, 최희경, 백상호, 2014. Knelson Concentrator를 이용한 저품위 회중석의 전처리 기술개발. *한국광물학회지*, 26, pp.13-21.

전효택, 손창일, 1995. 상동 및 울진지역 화강암질암과 페그마타이트의 광물화학. *대한자원환경지질학회지*, 28, pp.33-41.

한국광물자원공사, 2015. *한국자원정보서비스*. retrieved April, 30, 2015, from <http://www.kores.net/maim.do>.

Angadi, S.I., Sreenivas, T., Ho-Seck Jeon, Sang-Ho Beak and Mishra, B.K., 2015. A Review Of Cassiterite Beneficiation Fundamentals and Plant Practices. *Journal of minerals engineering*, 70, pp.178-200.

- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents 1st Ed vol.1*. Elsevier Science&Technology.
- Bulatovic, S.M., 2010. *Handbook of flotation reagents 1st Ed vol.2*. Elsevier Science&Technology.
- Botelho Sousa, A.M. and Machado, M.R., 2012. *Scheelite Recovery by Froth Flotation from Gravity Concentration Slimes of "Los Santos" ore body*. LNEG, pp.1-25.
- Burt, R.O., 2000. *Gravity concentration*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- Cabri, L.J., 1987. The mineralogy of precious metals: new developments and metallurgical implications. *Journal of the Canadian Mineralogist*, 25, pp.1-7.
- Davies, P.O.J, Goodman, R.H. and Deschamps, J.A., 1991. Recent Developments in spiral Design. *Minerals Engineering*, 4, pp.437-456.
- Dudnikov, S.V. and Galikov, A.A., 1969. *Theory and practice of application of flotation reagents*. Nedra, Russia.
- Glembotskii, V.A., Klassen, V.I. and Plaksin, I.N., 1972. *Flotation, Primary Sources*. p.581.
- Hiciyilmaz, C., Atalay, U. and Ozbayoglu, G., 1993. Technical Note Selective Flotation of Scheelite using Amines. *Minerals Engineering*, 6(3), pp.313-320.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*, John Wiley & Sons. pp.250-254.
- Khoshdast, H. and Sam, A., 2011. Flotation Frothers: Review of Their Classification, Properties and Preparation. *The Open Mineral Processing Journal*, 4, pp.25-44.
- Khraisheh, M., Holland, C., Creany, C., Harris, P. and Parolis, L., 2005. Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talv at

- different ionic strengths. *International Journal of Mineral Processing*, 75, pp.197-206.
- Kilickaplan, I., 2007. *Effect of pulp rheology on flotation:the nickel sulfide ore with asbestos gangue system*. B.A.Sc., Havettepe University.
- Klimpel, R.R., 1995. *The Influence of Frother Structure on Industrial Coal Flotation, High-Efficiency Coal Preparation (Kawatra, ed)*. SME, Littleton, CO., pp.141-151.
- Knelson, B. and Edwards, R., 1990. Development and Economic Application of Knelson Concentrators in Low Grade Alluvial Gold Deposits. *The AusIMM Annual Conference*, pp.123-128.
- Lii Yongxin and Li Changgen, 1983. Selective Flotation of scheelite from Calcium Minerals with Sodium Oleate as Collector and Phosphates as Modifiers. *International Journal of Mineral Processing*, 10, pp.205-218.
- Liu, Q. and Laskowski, J.S., 1989. The role of metalhydroxides at mineral surface in dextrin adsorption II chalcopryrite-galena separations in the presence of dextrin. *International Journal of Mineral Processing*, 27, pp.147-155.
- Lu Yi-ping and Zhang Ming-qiang, 2011. Effect of sodium hexametaphosphate on separaion of serpentine from pyrite. *Journal of Transactions of Nonferrous Metals society of China*, 21(1), pp.208-213.
- Manser, R.J., Barley, R.W. and Wills, B.A., 1991. The Shaking Table Concentrator-The Influence of Operating Conditions and Table Parameters on Mineral Separation. *Minerals Engineering*, 4, pp.369-381.
- Pryor, E.J., 1965. *Mineral Processing Third Edition*. Springer Netherlands, pp.457-519.

- Pugh, R.J., 1989. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation-a-review, 1. Principles. types and applications. *International Journal of Mineral Processing*, 25, p.101.
- Ranney, M.W., 1980. *Flotation Agents and Processes Technology and Applications*. Noyes Data Corporation, pp. 218-230.
- Razvozzhaev, Y.I. and Nikiforov, K.A., 1973. Activation of pyrochlore during flotation of a chemical beneficiation cake. *Journal of Mining Science*, 2, pp.105-109.
- Richards, R.G., Machunter, D.M., Gates, P.J. and Palmer, M.K., 2000. Gravity separation of ultra-fine (0.1mm) minerals using spiral separators. *Journal of Minerals Engineering*, 13(1), pp.65-77.
- Roskill Information Service Ltd., 2010. *The Economics of Tungsten 9th Edition*.
- Smit, F.J. and Bhasina, K., 1985. Relationship of petroleum hydrocarbon characteristics and molybdenite flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 15, pp.19-40.
- Tolun, R., 1955. *A Study on the Concentration Tests and Beneficiation of the Uludag Tungsten Ore*. Bulletin of the Mineral Institute, pp.106-127.
- Trahar, W.J., 1976. The selective flotation of galena from sphalerite with special reference to the effects of particle size. *International Journal of Mineral Processing*, 3, pp.151-166.
- Udaya Bhaskar, K., Govindarajan, B., Barnwal, J.P., Venugopal, R., Jakhu, M.R. and Rao, T.C., 2002. Performance and Modelling Studies of a MGS for Graphite Rejection in a Lead Concentrate. *International Journal of Mineral Processing*, 67, pp.59-70.
- Wayne, N.J., 1976. *Mining chemicals handbook*. Cyanamid Canada Inc.
- Wills, B.A., 1997. *Mineral processing technology*. pp.258-329.

감사의 글

2년 동안의 석사과정의 이 논문과 함께 마무리가 되었습니다. 아쉽고 부족한 논문이지만 완성되기까지 너무나 많은 분들의 도움을 받았습니다. 그 은혜에 깊이 감사드리며, 부족한 제가 이렇게 작은 결실을 맺을 수 있게 도와주신 분들에게 지면으로나마 감사의 인사를 전하고자 합니다.

먼저 부족한 저를 학부 때부터 지금까지 세세한 관심과 가르침을 주시고 늘 탐구하는 마음가짐을 일깨워 주신 지도교수 유경근 교수님, 진심으로 감사드립니다. 항상 자랑스러운 제자가 되도록 노력하겠습니다. 그리고 바쁘신 와중에도 저의 논문을 심사해주신 장원일 교수님, 정우근 교수님께 감사드립니다.

한국지질자원연구원에서 생활하며 논문을 쓸 수 있는 환경을 제공해주시고 관심과 사랑으로 돌봐주신 전호석 박사님, 엄하게 가르쳐 주시고 때로는 인생의 선배로서 많은 조언을 해주셔서 정말 감사합니다. 그리고 논문을 쓸 수 있도록 많은 도움을 주신 양정일 선생님, 힘들고 지칠 때마다 해주신 따뜻한 위로와 격려가 무엇보다 큰 도움이 되었습니다.

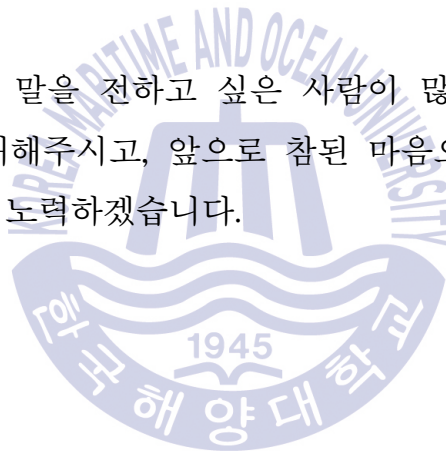
같은 실험실에서 친형처럼 대해준 상호형님과 옆자리에 묵묵히 도와주고 챙겨준 수강이형 진심으로 감사합니다. 그리고 연구원 생활을 시작할 때, 말동무가 되어주고 잘 적응할 수 있게 도와준 희경이도 정말 고맙다. 몽골에서 낯선 한국까지 공부하러 온 척거형, 실험 많이 도와줘서 진심으로 감사합니다.

함께 학교생활을 하며 늦은 시간까지 같이 고생한 동기들, 일환이, 상희, 혜진이, 경혜 함께 생활 할 수 있어 너무 행복했습니다. 일환이, 상희는 일본유학 잘 마무리 할 거라 믿는다. 혜진이, 경혜는 함께 연구원 생활을 하며 외로운 대전 생활에 큰 도움 주어 고맙다. 그리고 대학원 생활 동안 항상 옆에서 도와주고 벗이 되어준 종걸이 형, 진심으로 감사합니다. 그리고 영원한 권부장님 오혁이 형, 물심양면으로 도와주셔서 감사합니다.

연락 뜸해도 항상 관심 가져주고 힘들 때 위로해 주는 든든한 진주 친구들 항상 고맙고, 학부 때부터 항상 옆에서 지켜봐주고 보살펴 준 영훈이 형, 힘이 되어 주셔서 고마워요. I would like to thank my dear friend Palm for her valuable input and precious advices, as well as her efforts in helping me complete my studies. Without you it would have been much harder.

지금까지 살아오면서 가족이라는 소중함을 항상 느끼지만 이 글을 쓰면서 다시금 생각하게 됩니다. 제가 지금 이 자리에 설수 있도록 키워주신 사랑하는 아버지, 어머니께 진심으로 감사드립니다. 늘 사랑을 받기만 했습니다. 이제는 제가 받은 사랑을 조금이나마 돌려 드리고 싶습니다. 언제나 옆에서 든든한 버팀목이 되어주신 부모님께 다시 한 번 감사의 말을 전합니다. 그리고 우리 형, 형이 있어 제가 언제나 자신감을 가지고 생활 할 수 있는 것 같아 정말 고맙고 사랑합니다.

이밖에 너무나도 감사의 말을 전하고 싶은 사람이 많지만, 모든 분들을 언급하지 못한 점 너그러이 이해해주시고, 앞으로 참된 마음으로 더욱 학문에 정진하여 은혜에 보답할 수 있도록 노력하겠습니다.



2016년 1월
고 병 현